

**PROCESSOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE
INVERSA PARA PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE
DE BIORREATOR À MEMBRANA**

Franciele dos Santos

Orientador: Dr. Tiago José Belli

2015/2



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL**

FRANCIELE DOS SANTOS

**PROCESSOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA
PARA PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIORREATOR
À MEMBRANA**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
DEZEMBRO/2015**

Franciele dos Santos

**PROCESSOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA
PARA PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIORREATOR
À MEMBRANA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação
em Engenharia Sanitária e
Ambiental da Universidade Federal
de Santa Catarina como requisito à
obtenção do título de Engenheiro
Sanitarista e Ambiental.

Orientador: Tiago José Belli

FLORIANÓPOLIS, (SC)
DEZEMBRO/2015

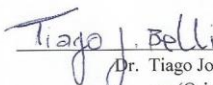
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL


PROCESSOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA PARA PÓS-TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE BIORREATOR À MEMBRANA

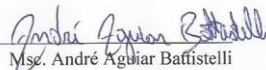
FRANCIELE DOS SANTOS

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos
requisitos para a Conclusão do Curso de Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental- TCCII.

BANCA EXAMINADORA


Dr. Tiago José Belli
(Orientador)


Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
(Membro da Banca)


Msc. André Aguiar Battistelli
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS, (SC)
DEZEMBRO/2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse e não somente nestes anos como universitária, mas em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao meu orientador e amigo Tiago, pelo empenho e suporte dedicado à elaboração deste trabalho, pela sua paciência e a oportunidade de crescimento acadêmico e profissional.

Ao professor Flávio Rubens Lapolli, pela confiança depositada e a oportunidade de pesquisa e desenvolvimento deste trabalho.

Ao membro da banca André Aguiar Battistelli pela disponibilidade e contribuições para a melhoria deste trabalho.

Ao CNPq, agência de fomento à pesquisa, que possibilitou apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório de Reúso de Águas (LARA), que permitiu o desenvolvimento deste trabalho com materiais e equipamentos.

Aos membros de laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina pelo auxílio nas análises.

Aos meus pais, Jaci e Ivanete que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao meu namorado Edemilson (Polako) que de forma especial e carinhosa me deu força e coragem nos momentos de dificuldades.

Aos meus irmãos Helton e Joseane que sempre estiveram ao meu lado quando precisei.

Aos amigos da “turma do banco” Rodrigo e Bianca que fizeram parte importante da minha vida universitária, sempre apoiando e ouvindo meus problemas entre uma água destilada e outra.

Às minhas amigas Mônica, Amanda e Jaqueline, companheiras de trabalhos e irmãs na amizade, que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com certeza.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“A persistência é o caminho do êxito.”
Charles Chaplin

RESUMO

O acelerado crescimento urbano vem acarretando problemas ambientais cada vez mais críticos e frequentes. A contaminação das fontes hídricas devido à ação antrópica é um dos sérios impactos causados na sociedade moderna, provocando desta maneira a menor disponibilidade de água potável à população. Diante disto, o desenvolvimento e a aplicação de novas tecnologias para o tratamento de efluentes domésticos ou industriais vêm ganhando maior importância para melhor aproveitamento da água de reúso. Entre estas novas tecnologias destacam-se os processos de separação por membranas (PSM) de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), os quais caracterizam-se como tecnologia limpa, compacta e com grande potencial para ser utilizada como unidade de pós-tratamento de efluentes gerados por outros processos. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos processos de nanofiltração e osmose inversa como pós-tratamento de efluente de biorreator à membrana (BRM) tratando esgoto sanitário. Tais processos foram avaliados quanto a manutenção do fluxo de permeado e ao desempenho na remoção de poluentes sob três condições de pressão operacional: subcríticas, críticas e supercríticas. Os resultados mostraram que para ambas as membranas, o melhor desempenho na filtração do permeado BRM ocorreu em condições críticas, apresentando nesse caso permeabilidades de $5,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para NF e $1,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para OI. Os processos de NF e OI apresentaram elevado rendimento na remoção dos ânions PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- e Cl^- , com eficiência média para as três condições de pressão variando entre 53,8% a 93,3%. Quanto ao desempenho das membranas em relação à remoção de cor e carbono orgânico dissolvido (COD), verificou-se que tanto a NF quanto a OI desempenharam satisfatoriamente tal função, apresentando eficiências acima de 96% para a remoção de cor e de 70% para a remoção de COD. Já para os parâmetros turbidez e toxicidade, não foram observadas mudanças significativas após a aplicação dos processos de NF e OI, tendo em vista que o permeado do BRM já apresenta baixa turbidez e ausência de toxicidade. De maneira geral, concluiu-se que as membranas de NF e OI foram efetivas como unidade de pós-tratamento do efluente produzido pelo BRM. Face aos resultados obtidos, a associação das tecnologias de BRM e NF/OI pode ser vista com grande potencial para produção de água de reúso, particularmente interessantes aos setores industrial e agrícola.

Palavras-Chave: Processos de Separação por Membranas; Biorreator à Membrana; Osmose Inversa; Nanofiltração; Água de Reúso.

ABSTRACT

Rapid urban growth has caused environmental problems more and more critical and frequent. Contamination of water sources due human activities is one of the serious impacts in modern society that has caused lower water availability for population. In this context, the development and application of new technologies for the treatment of domestic and industrial effluents are taking greater importance to improve use of reuse water. Among these technologies, stand out membrane separation processes nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO), which are characterized as a clean technology, compact and with great potential to apply as a post unit -treatment of effluents generated by other processes. This study aimed evaluating the performance of nanofiltration and reverse osmosis processes as post-treatment way of effluent from membrane bioreactor (MBR) with domestic sewage treatment. These processes have been evaluated in relation to maintenance of permeate flow and performance of pollutants removal under three conditions of operating pressure: subcritical, critical and supercritical. The results indicated the optimum performance of MBR effluent filtration for both membrane processes in critical conditions, in this case with permeability of $5,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ for NF and $1,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ for RO. The NF and RO processes showed a high removal level to the anions PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- and Cl^- , with an average efficiency for the three pressure conditions ranging from 53.8% to 93.3%. The membranes performance in relation to color and dissolved organic carbon (DOC) removal, NF and RO membranes obtained great performance with efficiencies above 96% for color and 70% for DOC. In assessing turbidity and toxicity, no significant change in the percentage removal since the MBR permeate already has low turbidity and absent toxicity. On conclusion, NF and RO membranes were effective for post-treatment of MBR effluent. According to results, the association between MBR and NF/RO technologies can be seen with great potential to produce reuse water, particularly interesting to industrial and agricultural sectors.

Keywords: Separation Membrane Separation Processes; Membrane Bioreactor; Nanofiltration; Reverse Osmosis; Reuse Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das fases no PSM (adaptado de MULDER, 1996).	34
Figura 2: Esquema do tamanho relativo de diferentes solutos removidos por cada classe de membrana (adaptado de BAKER, 2004).....	35
Figura 3: Esquema da Filtração Frontal (a) e Tangencial (b) (adaptado de KUCERA, 2010).	40
Figura 4: Osmose (a), Equilíbrio Osmótico (b) e Osmose Inversa (c)..	48
Figura 5: Estruturas Químicas da celulose, quitosana e quitina.....	51
Figura 6: Unidade Experimental.	57
Figura 7: Esquematização do biorreator à membrana.	58
Figura 8: Esquematização da unidade experimental.	59
Figura 9: <i>Daphnia magna</i>	64
Figura 10: JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope.....	65
Figura 11: Unidade experimental de filtração com quitosana.....	66
Figura 12: Quitosana em pó.	66
Figura 13: Unidade experimental de filtração em coluna.	67
Figura 14: Fotomicrografias das membranas de nanofiltração NF90. (a) superfície e (b) seção transversal (MEV).....	69
Figura 15: Fotomicrografias da membrana de osmose inversa SG (a) superfície e (b) seção transversal.	69
Figura 16: Regressão linear do fluxo de água ultrapura em função da pressão aplicada nas membranas e nanofiltração e osmose inversa.....	71
Figura 17: Análise de fluxo crítico do processo de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).	72
Figura 18: Compactação da membrana de nanofiltração (a) e osmose inversa (b) em diferentes condições operacionais.....	75
Figura 19: Permeabilidade da NF e OI a partir da filtração do permeado do BRM.....	76
Figura 20: Permeabilidade da membrana de NF(a) e OI (b).....	77
Figura 21: Eficiência média de remoção dos ânions avaliados.....	79
Figura 22: Valores de cor (a), turbidez (b) e COD (c) antes e após os ensaios de filtração com as membranas de NF e OI.	81
Figura 23: Superfície da membrana NF90 após a filtração para as condições subcrítica (a), crítica(b) e supercrítica (c).	84

Figura 24: Superfície da membrana OI-SG após a filtração para as condições subcrítica (a), crítica(b) e supercrítica (c).	84
Figura 25: Fluxo de permeado na NF (a) e OI (b) com e sem percolação na coluna com quitosana.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre lodos ativados convencional e BRM (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001)	33
Tabela 2: Processos de separação por membranas e suas características (HABERT, 1997).....	36
Tabela 3: Propriedades das membranas para cada PSM (adaptado de SCHNEIDER E TSUTIYA, 2001).....	38
Tabela 4: Comparação entre a Osmose Inversa e Nanofiltração com relação ao material retido pela membrana (adaptado de MULDER, 1996)	46
Tabela 5: Processo de separação por Membranas: Nanofiltração (Adaptado de MULDER,1996).....	47
Tabela 6: Processo de Separação por Membranas : Osmose Inversa (Adaptado de MULDER, 1996).....	49
Tabela 7: Parâmetros de qualidade estabelecidos.	55
Tabela 8: Características Técnicas da Unidade.....	58
Tabela 9: Características Técnicas da Membrana de NF	60
Tabela 10: Características dos ensaios de NF.	60
Tabela 11: Dados Técnicos da Membrana	61
Tabela 12: Características dos ensaios de OI.....	61
Tabela 13: Parâmetros Analisados	63
Tabela 14: Parâmetros operacionais do ensaio.	67
Tabela 15: Porcentagem de decaimento de fluxo e permeabilidade média em função da pressão aplicada a partir da filtração com permeado BRM.	73
Tabela 16: Pressões de trabalho em diferentes condições.....	74
Tabela 17: Valores médios das concentrações dos ânions para as diferentes condições de operação.....	78
Tabela 18: Porcentagens de remoção de ânions para as três condições avaliadas.....	78
Tabela 19: % Remoção dos ânions avaliados.	79
Tabela 20: Parâmetros avaliados.....	80
Tabela 21: % Remoção dos parâmetros avaliados.	82
Tabela 22: Resultados de toxicidade aguda.	83

Tabela 23: Porcentagem de decaimento do fluxo nos processos de NF e OI.	87
Tabela 24: Parâmetros avaliados com aplicação da quitosana.	87
Tabela 25: Determinação semi-quantitativa de metais.	88
Tabela 26: Avaliação dos resultados obtidos no permeado NF e OI para reúso no processo têxtil.	90
Tabela 27: Avaliação dos resultados obtidos no permeado NF e OI para reúso na irrigação.	91
Tabela 28: Avaliação dos resultados obtidos no permeado NF e OI para reúso no abastecimento de água para consumo humano.	92
Tabela 29: Valores dos parâmetros físico-químicos após o ensaio de nanofiltração (NF) osmose inversa (OI) do permeado do BRM.	93

LISTA ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BRM – Biorreator à membrana

COD – Carbono orgânico dissolvido

Da – Dalton

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FIRJAN – Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro

MF- Microfiltração

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

PM – Peso Molecular

PSM – Processos de separação por membranas

PTM – Pressão transmembrana

UF – Ultrafiltração

UNESCO – Organizações das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	30
2. OBJETIVOS.....	32
2.1. OBJETIVO GERAL	32
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
3.1. BIORREATOR A MEMBRANAS.....	32
3.2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	34
3.2.1. <i>Classificações</i>	36
3.2.2. <i>Operação de Membranas</i>	39
3.2.3. <i>Aspectos relacionados ao fluxo pelas membranas</i>	42
3.2.4. <i>Mecanismos de Transporte e Retenção</i>	44
3.2.5. <i>Nanofiltração e Osmose Inversa</i>	45
3.3. ADSORÇÃO POR BIOPOLÍMERO.....	49
3.3.1. <i>Adsorção</i>	49
3.3.2. <i>Quitosana</i>	50
3.4. REÚSO DO EFLUENTE TRATADO.....	52
3.4.1. <i>Legislação</i>	54
3.4.2. <i>Aplicações</i>	55
4. METODOLOGIA	56
4.1. UNIDADE EXPERIMENTAL.....	56
4.2. ENSAIOS DE FILTRAÇÃO	59
4.2.1. <i>Nanofiltração</i>	59
4.2.2. <i>Osmose Inversa</i>	60
4.2.3. <i>Fluxo Crítico</i>	61
4.3. METODOS ANALÍTICOS	62
4.3.1. <i>Parâmetros Analisados</i>	62
4.3.2. <i>Teste de Toxicidade Aguda</i>	63
4.3.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	65
4.4. ENSAIOS DE MINIMIZAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO DA MEMBRANA.....	65
4.4.1. <i>Adsorção com Quitosana em Coluna</i>	66

4.4.2.	<i>Análise para determinação de Metais Adsorvidos</i>	68
5.	RESULTADOS	68
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE NF E OI.....	68
5.1.1.	<i>Morfologia e rugosidade superficial</i>	68
5.1.2.	<i>Permeabilidade Hidráulica</i>	70
5.2.	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS	71
5.2.1.	<i>Fluxo Crítico</i>	71
5.3.	DESEMPENHO DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	74
5.3.1.	<i>Compactação das Membranas</i>	74
5.3.2.	<i>Permeabilidade Hidráulica em função da filtração do permeado BRM</i>	76
5.4.	REMOÇÃO DE ÂNIONS POR NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	78
5.5.	REMOÇÃO DE COR, TURBIDEZ E COD POR NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	80
5.6.	TESTE TOXICOLÓGICO AGUDO	83
5.7.	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS APÓS OS ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA	84
5.8.	UTILIZAÇÃO DA QUITOSANA COMO PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE	85
5.8.1.	<i>Decaimento do Fluxo de Permeado</i>	85
5.8.2.	<i>Remoção dos Parâmetros avaliados</i>	87
5.9.	POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA REÚSO DO PERMEADO DE NF E OI.....	89
5.9.1.	<i>Reúso Industrial</i>	89
5.9.2.	<i>Reúso na Agricultura</i>	90
5.9.3.	<i>Reúso para Consumo Humano</i>	91
6.	CONCLUSÃO	94
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1. INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento populacional e o aumento da atividade industrial e agrícola acarretam em danos ambientais mais frequentes e intensos. Como consequência da ação antrópica, a contaminação das fontes hídricas culmina numa menor disponibilidade de água potável à população. Segundo o relatório de 2015 das Organizações das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO), as reservas de água do mundo podem diminuir até 40% dentro de 15 anos em função da crescente demanda por água na indústria, na geração de energia e na agricultura.

Neste sentido, o desenvolvimento e a aplicação de novas tecnologias para o tratamento de efluentes domésticos ou industriais com a viabilidade para o reúso vêm ganhando destaque na área da engenharia sanitária e ambiental. O conceito de reúso pode ser considerado tão antigo quanto o surgimento do Planeta, uma vez que a água tem um mecanismo natural de circulação que promove o processo de autodepuração, tornando-a reutilizável. De modo geral, a definição de reúso de água é o reaproveitamento de efluentes tratados para fins benéficos, sejam industrial, agrícola ou no meio urbano (MIERZWA, 2002).

Segundo Costa (2007) as tecnologias de reúso da água contribuem para o melhor reaproveitamento da água no atendimento das necessidades humanas, como por exemplo, no ciclo produtivo de indústrias, no processo de irrigação na agricultura, na recreação, manutenção de parques públicos e para o consumo direto.

Os processos de separação por membranas (PSM) são considerados uma tecnologia de reúso limpa, que vem sendo mais difundida para o reaproveitamento de efluentes tratados em diversos setores industriais, agrícolas e mesmo para o consumo humano. Estes processos possuem as vantagens de produzir efluente tratado com elevado grau de pureza, constância na qualidade da água produzida, baixa utilização de produtos químicos, reduzido espaço para as instalações e a facilidade de automação e operação (XIA et al., 2005). Contudo, ainda existem limitações com relação ao uso destes processos, principalmente devido ao alto custo de instalação e manutenção da tecnologia de membranas.

Os processos de filtração em membranas mais empregados são a Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), cada processo difere em função da pressão exercida sobre a membrana e o tamanho dos poros superficiais que influencia a

retenção das partículas (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Um aspecto importante dos PSMs é a possibilidade de associação aos processos convencionais de tratamento de lodos ativados, denominados Biorreatores à Membranas (BRMs) (BAKER, 2004). O tratamento de efluentes através de BRMs proporciona permeado com qualidade ideal para o reúso ou como alimentação de processos de pós-tratamento mais avançados, tais como NF e OI.

A osmose inversa (OI) é um PSM largamente utilizado na dessalinização, no reúso e no tratamento de águas, mostrando-se como uma alternativa bastante viável para a resolução do problema da escassez mundial de água potável. A NF é um processo intermediário à ultrafiltração e à osmose inversa. Estudos mostram que a NF é um sistema eficiente para o tratamento secundário ou terciário de efluentes visando à geração de água para reúso industrial, agrícola e/ou potável indireto (SHU et al., 2005; ACERO et al., 2010).

No âmbito de desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes, o presente estudo tem como objetivo avaliar os processos de nanofiltração e osmose inversa como forma de pós-tratamento de efluente de biorreatores à membrana para possíveis aplicações de reúso. No desenvolvimento deste trabalho serão avaliadas três condições operacionais dos PSM (subcrítica, crítica e supercrítica) para a identificação das pressões ótimas de trabalho, assim como para a verificação do desempenho da NF e OI como técnica de pós-tratamento de permeado BRM.

O presente trabalho insere-se na linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida junto ao Laboratório de Reúso de Águas (LaRA) (ANDRADE, 2001; PELEGRIN, 2004; PROVENZI, 2005; MAESTRI, 2007; CAMPELLO, 2009; BELLI, 2011; BUENO, 2013), quanto ao desenvolvimento de tecnologias de membranas aplicadas ao tratamento de efluentes domésticos para otimizar a remoção de poluentes nos esgotos e permitir o reúso do efluente tratado.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho dos processos de nanofiltração e osmose inversa como pós-tratamento de efluente de biorreator à membrana.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a utilização de pressões de operação em regime sub-crítico, crítico e super-crítico nos processos de nanofiltração e osmose Inversa;
- Estudar a aplicação de quitosana como adsorvente e minimizador da colmatação das membranas;
- Determinar os parâmetros de qualidade do efluente tratado para o reúso.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIORREATOR A MEMBRANAS

Um biorreator a membranas (BRM) clássico compreende a um processo de lodos ativados convencional em conjunto com módulos de membranas para a retenção da biomassa. Uma vez que o tamanho efetivo dos poros podem ser inferiores a $0,1\mu\text{m}$, o BRM produz efetivamente um clarificado efluente e livre de organismos patogênicos. Desta forma, os BRMs tendem a gerar águas tratadas de pureza mais elevada no que diz respeito aos constituintes dissolvidos, tais como a matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, os quais são removidos por biotratamento (JUDD, 2006).

Para Harper *et al.* (2006), os BRMs são uma evolução da tecnologia de lodos ativados, no qual o processo de sedimentação por gravidade foi então substituído, no BRM, por membranas de microfiltração ou ultrafiltração. A filtração com membrana permite a retenção completa das partículas em suspensão, isto elimina a necessidade de uma etapa de clarificação secundária, o que por sua vez permite um espaço muito menor para o tratamento.

Nos primeiros trabalhos realizados com BRMs, a configuração das membranas utilizadas era com o acoplamento externo de módulos de ultrafiltração com recirculação do conteúdo do reator pela membrana, hoje, esta configuração é muito utilizada em sistemas de pequena e media escala como o tratamento de efluente industrial. No início dos anos 90, outra configuração passou a ser utilizada para o tratamento de esgotos municipais, os reatores com membrana submersa (SCHENEIDER E TSUTIYA, 2001).

O Tempo médio de detenção celular ou idade lodo é a razão entre massa de sólidos pela massa de sólidos retirada do sistema por unidade de tempo. Em um sistema estacionário, para a manutenção da idade do lodo a quantidade de sólidos retirados é teoricamente a quantidade de sólidos produzidos (VON SPERLIN, 2005). A Tabela 1 apresenta a comparação entre o BRM e o sistema de lodo ativado convencional.

Tabela 1: Comparação entre lodos ativados convencional e BRM (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001)

Parâmetros	BRM	Lodos Ativados Convencional
Biomassa (g/L)	15-25	1,5-4
kg DQO/m ³ d	2,6-5,0	<1,0
kg DBO/m ³ d	1,5-2,5	<0,5
kg NH ₃ /m ³ d	0,2-0,4	<0,7
Tempo de detenção celular (d)	30-45	5-15
Tempo de detenção hidráulica (h)	2	3-8

A configuração do BRM dispensa a utilização de uma unidade secundária de decantação, pois através da ultrafiltração ou microfiltração é possível a retenção completa dos sólidos suspensos e da biomassa, atingindo concentrações de biomassa bem mais elevadas do que em operações com lodos ativados convencional.

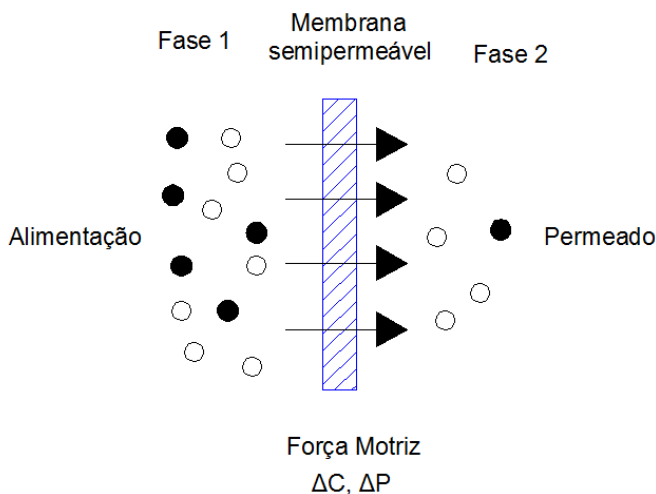
Segundo Scheneider e Tsutiya (2001), a qualidade do efluente produzido no BRM é muito superior à qualidade do efluente de lodos ativados convencionais, isto permite que o efluente possa servir de alimentação direta de sistemas de nanofiltração ou osmose inversa, sem a necessidade de um tratamento adicional.

3.2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

As membranas filtrantes vêm ganhando grande notoriedade no desenvolvimento de novas tecnologias para os processos de tratamento de água e efluentes. Segundo Baker (2004), a principal propriedade de uma membrana é capacidade de retenção para certos constituintes e alta permeabilidade para outros. Desta maneira, nos processos de separação por membranas (PSM), o principal objetivo é permitir que um componente de uma mistura de alimentação permeie a membrana livremente, enquanto, ao mesmo tempo impede a permeação de outros componentes da mistura.

Para Davis (2010), a membrana utilizada nos PSM é um material sintético semipermeável, ou seja, é altamente permeável a alguns dos seus componentes e menos permeável aos outros. Neste processo, é necessário um fluxo contra a superfície da membrana, o que resulta na separação de duas fases: a do material retido (concentrado) e do permeável (permeado). A Figura 1 ilustra uma esquematização do PSM.

Figura 1: Esquema das fases no PSM (adaptado de MULDER, 1996).



Gonçalves (2003) comenta que a classificação dos processos de filtração está relacionada quanto ao tamanho das espécies a serem

separadas, os mecanismos de rejeição ou de reflexão, as forças motrizes, a estrutura química, a composição das membranas e a geometria de construção que envolve cada processo. Dentre os processos existentes destacam-se: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). As características destes processos encontram-se na Tabela 2.

De acordo com Davis (2010), a MF e UF são processos mais utilizados para a remoção de partículas suspensas como a matéria coloidal, os microrganismos e vírus, já a NF e OI são processos comumente utilizados nos tratamentos mais avançados pra a remoção de material dissolvido como os íons. A Figura 2 apresenta os limites do tamanho do material retido para cada tipo membrana.

Figura 2: Esquema do tamanho relativo de diferentes solutos removidos por cada classe de membrana (adaptado de BAKER, 2004).

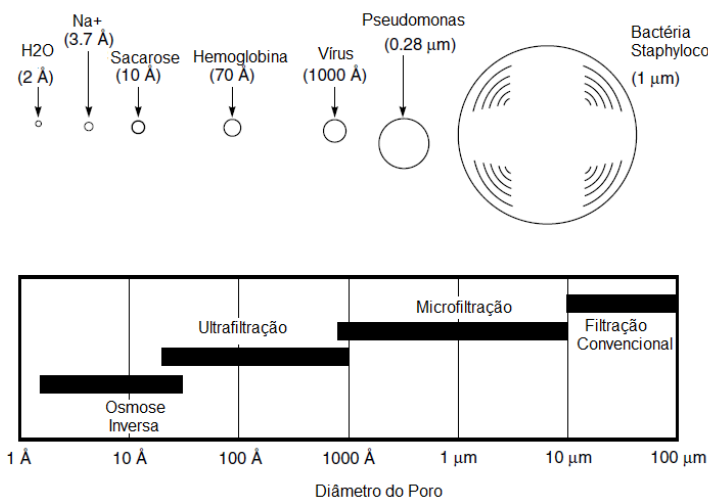


Tabela 2: Processos de separação por membranas e suas características (HABERT, 1997).

Processo	Força Motriz (atm)	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5-2)	Material em suspensão. Bactérias PM>500.000 (0,01mm)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; Clarificação de vinhos e cervejas; Oxigenação do Sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-7)	Coloides macromoléculas PM> 5000	Água (solvente) Sais solúveis de baixo PM	Fracionamento e concentração de proteínas; Recuperação de pigmentos Recuperação de óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-25)	Moléculas de peso molecular médio 500<PM<2000	Água, sais e moléculas de baixo PM	Purificação de enzimas; Biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15-80)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de água; Concentração de suco de frutas; Desmineralização de águas.

3.2.1. Classificações

As membranas podem ser classificadas de acordo com a configuração na qual é aplicada, a sua composição, forma e estrutura.

3.2.1.1. Configuração das Membranas

De acordo com Scheneider e Tsutiya (2001), um conjunto de membranas dispostas em uma unidade de operação é denominado de

módulo, o qual também deve possuir uma estrutura suporte de pressão, do vácuo e canais de alimentação e remoção do permeado e concentrado. A partir disto, Baker (2004) destaca quatro principais configurações de membranas: Módulos com membranas planas, Módulos tubulares, Módulos espirais, Módulos com fibras ocas.

- *Módulos com membranas planas*: as membranas, os espaçadores para a alimentação, e os espaçadores para os produtos são posicionados em camadas entre duas placas. A alimentação é forçada através da superfície da membrana, onde parte da alimentação passa através da superfície e entra no canal do permeado para uma unidade de coleta.
- *Módulos Tubulares*: são geralmente utilizados nos processos de ultrafiltração, os tubos consistem em um papel poroso ou de fibra de vidro, com o apoio da membrana no interior dos tubos. O permeado é removido de cada tubo e enviado para uma unidade coletora do permeado.
- *Módulos espirais*: consiste em um envelope de membrana, onde espaçadores e as membranas são enrolados em torno de um tubo central de coleta perfurado. Alimentação passa de modo axial para baixo do módulo entre o envelope de membrana. Uma porção da alimentação penetra dentro do envelope da membrana, onde as espirais direcionam para o centro no tubo de coleta.
- *Módulos com fibras ocas*: pode ser realizado de duas formas, na primeira, a filtração pelo módulo é feita no sentido do interior da fibra para fora, esta configuração é mais utilizada nos processos de OI. A segunda concepção, a filtração ocorre de fora para o seu interior, pela geração de vácuo, característico dos sistemas de MF e UF.

3.2.1.2. Composição

As membranas podem ser fabricadas a partir de dois materiais diferentes os polímeros orgânicos e a cerâmica. Entretanto, para o tratamento de efluentes as membranas mais utilizadas são poliméricas, uma vez que as membranas cerâmicas apresentam maior custo para o uso em condições mais agressivas. (SCHENEIDER e TSUTIYA, 2001).

A Tabela 3 apresenta os PSM e as principais composições das membranas utilizadas:

Tabela 3: Propriedades das membranas para cada PSM (adaptado de SCHENEIDER E TSUTIYA, 2001)

Tipos de Processo	Propriedades das Membranas	
	Material	Configuração
Microfiltração	Polipropileno, Acrilonitrilo, Polisulfona, Politetrafluoretileno, Nylon, Teflon	Espiral, Fibra Oca, Placa Plana
Ultrafiltração	Poliamida Aromática, Acetato de Celulose, Polisulfona, Teflon, Polietersulfona,	Espiral, Fibra Oca, Placa Plana
Nanofiltração	Polipropileno Poliamida Aromática, Acetato de celulose, Polisulfona	Espiral e Fibra Oca
Osmose Inversa	Poliamida Aromática, Acetato de celulose	Espiral e Fibra Oca

3.2.1.3. Morfologia

De acordo com Baker (2004), as membranas podem ser classificadas em homogêneas, compostas, simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas.

- **Porosas:** é muito semelhante em estrutura e função a de um filtro convencional. Tem uma rígida estrutura com poros distribuídos aleatoriamente e interconectados. No entanto, estes poros diferem daqueles de um filtro convencional, pois são extremamente pequenos na ordem de 0,01 a 10 μm de diâmetro.

- **Densa:** membranas densas consistem em uma película densa permeável, na qual o transporte ocorre por difusão sob a força motriz de uma pressão, concentração ou gradiente de potencial elétrico. A separação dos diferentes componentes de uma mistura se relaciona diretamente com a sua taxa relativa de transporte no interior da membrana, que é determinada pela sua solubilidade e difusividade no

material da membrana. São normalmente utilizadas nos processos de OI e NF, possuindo uma estrutura anisotrópica para melhorar o fluxo.

Conforme a sua composição as membranas podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas. As membranas homogêneas são constituídas por apenas um material, enquanto as heterogêneas são formadas por mais de um material.

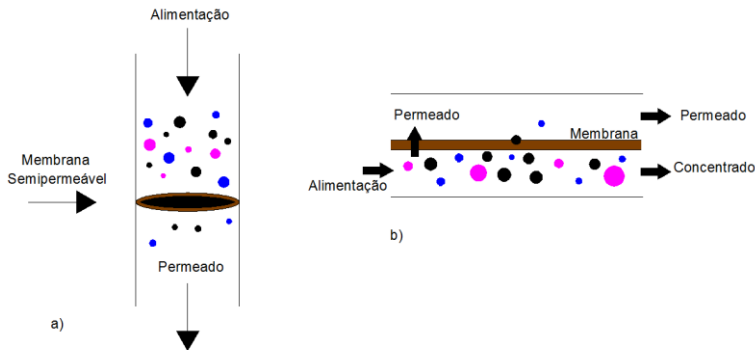
Quanto à morfologia, as características morfológicas constantes da membrana ao longo de toda a sua espessura definem a classificação das membranas simétricas ou isotrópicas, nesta classificação encontram-se tanto as membranas porosas quanto as densas. Já as membranas que apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular à superfície, são chamadas de assimétricas ou anisotrópicas, onde a região superior mais fechada, conhecida como pele, é filtrante e é suportada por uma estrutura porosa (HABERT et al. 1997).

3.2.2. Operação de Membranas

3.2.2.1. Filtração Frontal e Tangencial

Segundo Kucera (2010), existem duas formas distintas de operação das membranas: frontal (“dead- end filtration”) ou tangencial também chamado de filtração de fluxo cruzado (cross-flow filtration). A filtração frontal é um processo descontínuo, pois com o decorrer do processo o material suspenso contido no material de alimentação será retido na superfície da membrana, aumentando assim a resistência à transferência de massa. Já na filtração tangencial, a corrente de alimentação passa em paralelo pela superfície da membrana, em vez de perpendicularmente à mesma. Este fluxo ajuda a minimizar o acúmulo de sólidos sobre a membrana, mantendo desta forma a superfície limpa. A Figura 3 ilustra as diferentes formas de operação.

Figura 3: Esquema da Filtração Frontal (a) e Tangencial (b) (adaptado de KUCERA, 2010).



3.2.2.2. Fluxo do Permeado e Fluxo Crítico

O fluxo é o volume de material que passa através de unidade de superfície da membrana por unidade de tempo, conforme a Equação 3.1, muitas vezes é referido como a velocidade de permeabilidade da membrana. O fluxo está diretamente relacionado com a força motriz, resistência total oferecida pela membrana e da região interfacial adjacente a ela (JUDD, 2006).

$$J = \frac{Q}{A} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde:

J é o fluxo através da membrana, em $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$ ou $\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$;

A é a área de contato da membrana, em m^2 ;

Q é a vazão de permeado através da membrana, em L/h ou m^3/s .

Outro parâmetro muito utilizado na comparação entre diferentes PSM ou de um mesmo processo com diferentes pressões é a permeabilidade hidráulica da membrana L_v , apresentada na Equação 3.2:

$$L_v = \frac{J}{P} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde, P é a pressão de operação da membrana.

Schneider e Tsutiya (2001) comentam que dos vários modelos existentes para expressar a influência de fatores externos sobre o fluxo através da membrana, o mais simples é através da resistência da membrana pelo fluxo de água. Neste modelo verifica-se o fluxo através de uma membrana limpa, porém em sistemas reais devem-se considerar os mecanismos de transporte que reduzem a eficiência do fluxo. Verifica-se na Equação 3.3, o modelo de resistência proposto por Schneider e Tsutiya.

$$J = \frac{P}{\mu R_m} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Em que:

P é a pressão de operação;

R_m é a Resistencia da membrana;

M é a viscosidade da água.

Kucera (2010) destaca como um importante fator de influência no fluxo do processo de osmose inversa, a pressão osmótica exercida no sistema. Tal pressão deve ser superada pela pressão de operação de filtração, para que assim o fluxo ocorra no sentido inverso da osmose.

Outro conceito importante no entendimento do PSM é o fluxo crítico de um processo. De acordo com Field *et al.* (1995), o fluxo crítico é o fluxo no qual abaixo dele não ocorre decaimento do fluxo com o tempo, e acima dele se observa incrustação. Entende-se então, que o fluxo crítico é tido como o ponto em que a curva de fluxo versus pressão se torna não linear. Os métodos mais comuns para a definição do fluxo critico são “*flux-step*” e o “*TMP-step*”. O *TMP-step* corresponde à imposição de um valor de fluxo e a leitura da pressão correspondente por um dado intervalo de tempo. No *flux-step* o valor fixo é a pressão e o fluxo é observado ao longo do tempo, após um período de tempo pré-determinado ocorre um novo incremento no valor pré-fixado. Segundo Defrance e Jaffrin (1999), os métodos de *flux-step* são preferíveis frente aos *TPM-step*, desde que há uma maior facilidade no controle da deposição de material na superfície da membrana pois o fluxo convectivo de soluto para a membrana é constante durante o funcionamento.

3.2.2.3. Recuperação e Rejeição

Recuperação (por vezes designado como "conversão") é um termo usado para descrever o volume percentual de água afluyente que é "recuperado" como permeado, conforme expresso na Equação 3.4. Geralmente, as recuperações no sistema de OI variam cerca de 50% a 85% e para a maioria dos sistemas é concebido uma recuperação de 75% (KUCERA, 2010).

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{Fluxo do permeado}}{\text{Fluxo de alimentação}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.4}$$

Rejeição é o termo usado para descrever o percentual de um determinado material que uma membrana retém. Por exemplo, 98% de rejeição de sílica significa que a membrana irá reter 98% da sílica afluyente. Isto também significa que 2% de sílica afluyente irão passar através da membrana para o permeado. Rejeição é calculada usando a Equação 3.5:

$$\% \text{ Rejeição} = \left[\frac{(C_a - C_p)}{C_a} \right] \times 100 \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde,

C_a é a concentração de um determinado componente na alimentação;

C_p é a concentração de um determinado componente no permeado.

3.2.3. Aspectos Relacionados ao Fluxo pelas Membranas

Segundo Judd (2006), a resistência total da membrana à filtração aumenta por uma série de fatores, tais como: a concentração de soluto rejeitado e de íons próximo à superfície da membrana; precipitação de macromoléculas pouco solúveis (camada gelatinosa) ou sais sobre a superfície da membrana e a acumulação de particulado retido sobre a membrana (formação de torta).

3.2.3.1. Polarização por Concentração

Polarização por concentração é o termo utilizado para descrever a tendência do soluto de se acumular na superfície da membrana dentro de uma camada limite de concentração, ou película de líquido. Esta camada

contém um líquido estagnado, uma vez que na superfície da membrana a velocidade do líquido é igual a zero. Isto implica que o único modo de transporte dentro desta camada é de difusão, que é em torno duas vezes mais lento do que o transporte por convecção (JUDD e JEFFERSON, 2003).

Concentração de polarização tem um efeito negativo sobre o desempenho nos processos de NF e OI. Ele reduz a taxa de transferência através da membrana em três aspectos importantes. Em primeiro lugar, funciona como uma resistência hidráulica ao fluxo de água através da membrana. Em segundo lugar, a acumulação de solutos aumenta a pressão osmótica no interior da camada limite, reduzindo de forma eficaz a força motriz para a água através da membrana. Em terceiro lugar, a maior concentração de solutos na superfície da membrana do que na solução de alimentação, acarreta maior passagem de solutos do que seria previsto pela concentração de água de alimentação (KUCERA, 2010).

Segundo Schneider e Tsutiya (2001), este fenômeno é o principal responsável pelo acúmulo de partículas, macromoléculas e íons na superfície da membrana, portanto, a formação de tortas de filtro, de camada de gel, de sais precipitados ou de biofilmes microbianos são consequências secundárias da camada de concentração-polarização.

3.2.3.2. *Fouling e Scaling*

Fouling da membrana é o resultado da deposição de material incrustante sobre a superfície da mesma, tipicamente no lado da alimentação do sistema. Os materiais incrustantes incluem: coloides, tais como alumina e silicatos de ferro; matéria orgânica, que fornecem nutrientes para microrganismos; os próprios microrganismos formadores de biofilme e os metais (KUCERA, 2010).

Ridgway e Flemming (1996) comentam que o *fouling* é um dos principais aspectos do alto custo dos PSM, devido aos seguintes fatores: redução do fluxo de operação das membranas; necessidade de pré-tratamento em processos de NF e OI; interrupção do processo durante limpeza química e redução da vida útil das membranas.

De acordo com Schneider e Tsutiya (2001), *scaling* é a precipitação de sais nas superfícies das membranas, frequentes nos processos de OI e NF devido a fatores como: os altos índices de rejeição de sais, a concentração-polarização e a remoção de até 90% da solução. Consequentemente, o controle dos processos de precipitação de sais é

um dos principais condicionantes de projeto em sistemas de nanofiltração e osmose inversa.

O *scaling* é mais intenso quando existe alto fluxo pela membrana e uma baixa velocidade de fluxo tangencial sobre ela, o que simultaneamente permite uma maior incrustação sobre a membrana. O fluxo elevado permite a acumulação de solutos mais rapidamente para a camada limite de concentração-polarização, se a concentração dos solutos na camada limite atinge a saturação, estes solutos promoverão o *scaling* sobre a membrana. A velocidade de fluxo tangencial baixa corresponde a uma camada de fronteira mais espessa. Isto aumenta o tempo de residência do soluto no interior da camada limite, aumentando a possibilidade de ocorrer a saturação da camada de concentração-polarização e consequentemente o *scaling* (KUCERA, 2010).

3.2.4. Mecanismos de Transporte e Retenção

Segundo Amorim (2007), existem três tipos de mecanismos de separação: separação baseada na diferença de tamanhos das partículas, sendo que a membrana exerce um efeito de peneiramento; separação baseada nas diferenças de solubilidade, difusão e adsorção dos materiais pela membrana (mecanismo de difusão); e separação baseada nas diferenças de cargas elétricas entre o soluto e a membrana (efeito eletroquímico).

Basseti (2002) comenta que nos processos que utilizam membranas porosas, a seletividade da membrana é definida pela relação de tamanho entre seus poros e as espécies presentes na solução. De acordo com a força motriz utilizada, o transporte das espécies através das mesmas pode ser convectivo ou difusivo. No caso da microfiltração e ultrafiltração, a força motriz é o gradiente de pressão, o transporte então é fundamentalmente convectivo. Já nos processos que empregam as membranas densas, como é o caso da osmose inversa e nanofiltração a força motriz utilizada é o gradiente de concentração, ocorrendo então o transporte das espécies pelo transporte difusivo. A capacidade seletiva das membranas depende da afinidade e da difusão das diferentes espécies a serem transportadas, com o material da membrana.

Davis (2010) destaca os três modelos mais conhecidos para descrever o fluxo de água e de solutos através das membranas, principalmente de NF e OI. Tais modelos são: permeação por difusão; permeação por poros e permeação por sorção capilar preferencial.

- *Permeação por difusão*: ocorre através de uma membrana densa, onde a camada ativa é permeável, mas não porosa. A água e os solutos dissolvidos se difundem pela membrana devido à afinidade com o material da membrana. A separação ocorre quando o fluxo da água é diferente do fluxo de solutos.

- *Permeação pelos poros*: Este modelo assume que as membranas de OI e NF possuem espaços vazios (poros), através dos quais a água permeia. Ele considera a água e os fluxos de soluto juntamente. A rejeição então ocorre quando as moléculas do soluto ficam retidas na entrada dos poros. Portanto, se considera que as moléculas de soluto e de água são semelhantes em tamanho, consequentemente o mecanismo de rejeição não é uma retenção física, mas sim um efeito químico tal como a repulsão eletrostática.

- *Permeação por sorção capilar preferencial*: o modelo assume que a membrana tem poros. A separação ocorre quando um componente da solução de alimentação (soluto ou água) é preferencialmente adsorvido sobre as paredes dos poros e é transportado através da membrana por difusão superficial.

3.2.5. Nanofiltração e Osmose Inversa

O processo de nanofiltração é semelhante ao processo da osmose inversa, exceto que entre os dois PSM a estrutura da membrana de NF é mais aberta. Isto implica numa menor retenção de sais monovalentes, como Na^+ e Cl^- e uma retenção bem mais elevada para íons bivalentes, como o Ca^{2+} e CO_3^{2-} , no processo de NF. Além disso, há também uma boa retenção para micropoluentes ou microsolutos, tais como herbicidas, pesticidas, e inseticidas e de outros componentes de baixo peso molecular. Percebe-se então, que para concentrações mais baixas, íons bivalentes e microsolutos com baixos pesos moleculares, a NF é o processo mais viável, uma vez que a permeabilidade à água é muito maior, permitindo um menor custo energético no sistema. (MULDER, 1996). A Tabela 4 compara a porcentagem de material retido para os processos de NF e OI.

Tabela 4: Comparação entre a Osmose Inversa e Nanofiltração com relação ao material retido pela membrana (adaptado de MULDER, 1996)

Soluto	OI	NF
Íons Monovalentes (Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^-)	>98%	<50%
Íons Bivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-})	>99%	>90%
Bactéria e Vírus	>99%	<99%
Microsolutos (PM >100)	>90%	>50%
Microsolutos (PM <100)	0- 99%	0-50%

3.2.5.1. Nanofiltração

A nanofiltração é um método de separação por membranas relativamente novo. A NF é um processo capaz de efetuar separações de moléculas de massa molar entre 500 e 2.000 Da, situando-se entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa (HABERT et al., 2006). É o processo intermediário entre a ultrafiltração e osmose inversa, os quais realizam a transição do permeado através da filtração e de difusão por solução. Sendo assim, a nanofiltração possui boas retenções de íons bivalentes e solutos orgânicos, porém uma retenção de cerca de 20 a 70% para íons monovalentes (BAKER, 2004).

De acordo com Mulder (1996), NF e OI são processos utilizados quando os solutos de baixo peso molecular, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas têm de ser separadas a partir de um solvente. Ambos os processos são considerados como um mesmo PSM uma vez que os princípios básicos são os mesmos. A diferença entre UF e OI/NF reside no tamanho do soluto, por conseguinte, é necessário o uso de membrana densa com muito maior resistência hidrodinâmica.

O desenvolvimento da tecnologia de NF como um processo viável ao longo dos últimos anos, tem levado a um aumento notável na sua aplicação em diversas indústrias, tais como: o tratamento de efluentes de branqueamento de celulose na da indústria têxtil; a separação de produtos farmacêuticos a partir de caldos de fermentação; desmineralização em indústria de lactose; recuperação de metais a partir de águas residuais e de remoção de vírus (BOWEN et al., 2002). A Tabela 5 apresenta as principais características do processo de NF.

Tabela 5: Processo de separação por Membranas: Nanofiltração (Adaptado de MULDER, 1996).

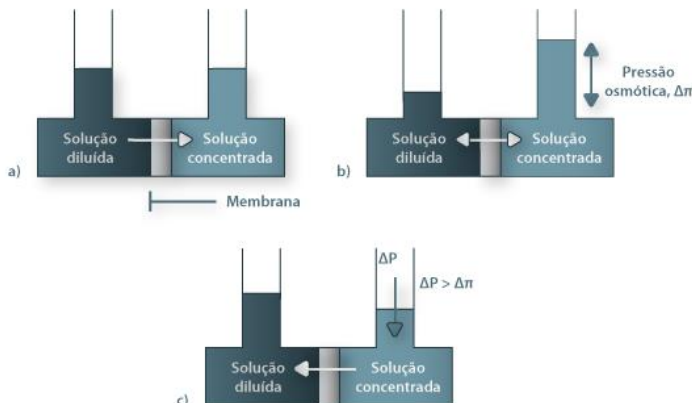
Características do Processo de Nanofiltração	
Membrana:	Composta
Espessura:	Subcamada $\approx 150\mu\text{m}$; Primeira camada $\approx 1\mu\text{m}$
Tamanho do Poro:	$< 2\text{nm}$
Material da Membrana:	Poliamida (polimerização interfacial)
Mecanismo de Separação:	Difusão- Solução
Força Motriz:	Pressão (10-25bar)
Aplicações:	Dessalinização de Águas salobras Remoção de Micropoluentes Tratamento de Águas Residuais Retenção de Corantes (Indústrias Têxteis)

3.2.5.2. Osmose Inversa

A osmose inversa (OI) é um processo pelo qual uma pressão aplicada deve ser maior do que a pressão osmótica, sendo exercida sobre o compartimento que contém a solução de alta concentração. Esta pressão força a água permear a membrana na direção inversa à da osmose. Desta maneira, a água se direciona do meio com a solução de alta concentração para o meio com a solução de baixa concentração, ou seja, a água relativamente pura passa através de uma membrana, enquanto os sólidos são dissolvidos retidos no compartimento de alimentação (KUCERA, 2010).

Schneider e Tsutiya (2001) também comentam que a pressão de operação do processo inverso da osmose deve superar também a resistência da membrana, a resistência da zona de concentração-polarização e a resistência interna do equipamento a ser utilizado no sistema, conforme a Figura 4. Devido à pressão osmótica possuir propriedade coligativa ela está relacionada diretamente com o número de íons, moléculas ou partículas presentes na solução. Sendo assim, para uma mesma concentração de massa, a pressão osmótica de soluções de solutos de baixa massa molar será muito maior do que de soluções de macromoléculas ou de suspensões. Portanto, as pressões aplicadas em sistemas de OI são bem mais elevadas do que as aplicadas nos demais PSM. (HABERT et al., 2006).

Figura 4: Osmose (a), Equilíbrio Osmótico (b) e Osmose Inversa (c).



Fonte: Portal Laboratórios Virtual de Processos Químicos (acesso em 18/10/2013).

As aplicações mais comuns do processo de OI de acordo com Kucera (2010), são:

- Dessalinização da água do mar e de águas salobras para o consumo;
- Geração de água ultrapura para a indústria de microeletrônicos;
- Geração de água de alta pureza para produtos farmacêuticos;
- Geração de água de processo para bebidas (sucos de frutas, água mineral, cerveja);
- Processamento de produtos lácteos;
- Concentração de adoçantes de milho;
- Recuperação de águas residuais municipais e industriais.

A Tabela 6 apresenta as principais características do processo de OI.

Tabela 6: Processo de Separação por Membranas: Osmose Inversa (Adaptado de MULDER, 1996).

Características do Processo de Osmose Inversa	
Membrana:	Assimétrica ou composta
Espessura:	Subcamada $\approx 150\mu\text{m}$; Primeira camada $\approx 1\mu\text{m}$
Tamanho do Poro:	$< 2\text{nm}$
Material da Membrana:	Poliamida (polimerização interfacial), Acetato de celulose, Poliamida Aromática.
Mecanismo de Separação:	Difusão- Solução
Força Motriz:	Pressão: Águas salobras (10-25bar) Água do mar (40- 80bar)
Aplicações:	Dessalinização de água salobra e água do mar; Produção de água ultrapura (indústria eletrônica); Concentração de suco de alimentos e açúcares (indústria alimentar).

3.3. ADSORÇÃO POR BIOPOLÍMERO

3.3.1. Adsorção

Segundo Ruthven (1994), a adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

Na adsorção, as pequenas partículas de material absorvente são mantidas em leito fixo, e o fluido passa continuamente através do leito até que o sólido é praticamente saturado e a separação desejada já não pode ser alcançada (MCCABE, 1993).

Coelho (2006) comenta que a acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre superfícies sólidas são as principais características do processo. A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tenso ativa através da solução, em direção à interface.

O processo de adsorção pode ser feito a partir de duas formas fisioissorção, na adsorção física, e quimioissorção na adsorção química.

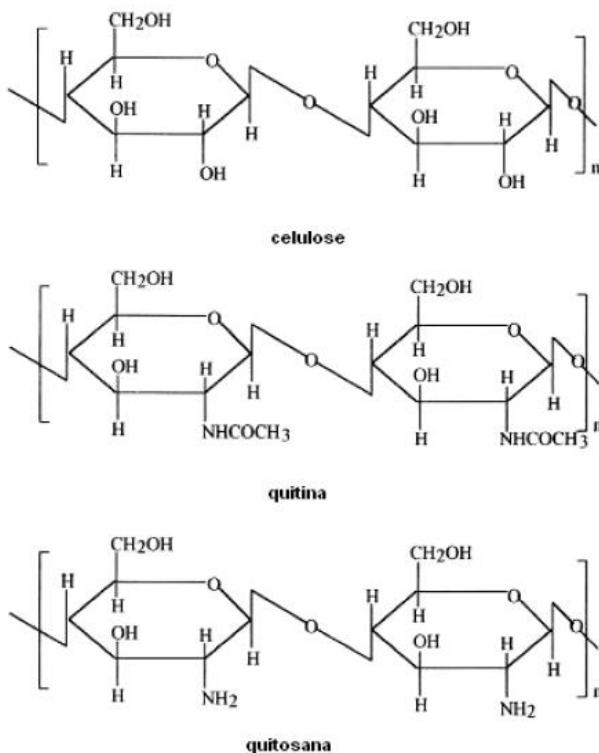
- *Adsorção física*: criada a partir de forças de interação molecular com dipolos permanentes e os dipolos induzidos, gerando uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração por forças de Van der Waals, comportando-se de maneira semelhante à condensação de um vapor ou ainda à liquefação de um gás (ADAMSON e GAST, 1997).

- *Adsorção química*: o processo de adsorção química ocorre de forma localizada em posições específicas na superfície do sólido, é um fenômeno que ocorre através de ligações químicas entre as valências livres da superfícies do sólido e o adsorbato (ORTIZ, 2000).

3.3.2. Quitosana

A quitosana é um material barato, ambientalmente benigno (não tóxico), inofensivo para os seres humanos, biodegradável e vem ganhando muitas novas aplicações na área ambiental. Ela é um biopolímero natural, possui uma estrutura molecular quimicamente semelhante à celulose, conforme na Figura 5. A quitosana é obtida a partir da hidrólise da quitina em meio alcalino (AZEVEDO *et al*, 2007). A quitina é um biopolímero sintetizado por um grande número de organismos vivos e é considerado como o segundo biopolímero mais abundante, logo após a celulose (RINAUDO, 2006).

Figura 5: Estruturas Químicas da celulose, quitosana e quitina.



Segundo Roux et al. (2005), a quitosana tem demonstrado boa resistência química, propriedades excelentes de formação de película, uma grande capacidade de fixar moléculas proteicas e uma elevada permeabilidade seletiva para a água. Diante disto, a quitosana tem sido utilizada em numerosas aplicações, incluindo a imobilização de enzimas, como auxílio no tratamento de águas residuais e a remoção de corantes e metais pesados

Durante o processo para obter a quitosana, na reação de desacetilação, os grupamentos acetamido (-NHCOCH₃) da quitina são transformados em graus variados de grupos amino (-NH₂), ou seja, a quitosana difere da quitina, por ocorrer desacetilação na posição do carbono-2 de cada unidade glicosídica por grupos aminas (ANDRADE et al, 2003).

Roux *et al.* (2005) verificaram bons resultados com a utilização de quitosana como agente minimizador de incrustação em um BRM. Eles também comentam que, na presença de quitosana a taxa de fluxo pode ser aumentada e mantida níveis mais elevados, o que é uma indicação clara da baixa incrustação promovida pela quitosana.

De acordo com Pendashteh *et al.* (2010), os floculantes orgânicos, como a quitosana, são capazes de modificar as propriedades do licor misto do BRM e reduzir assim a taxa de incrustação. Na pesquisa realizada, verificou-se que após a adição da dosagem ótima de quitosana o tamanho médio de partícula, a viscosidade dinâmica, a hidrofobicidade relativa total e as substâncias poliméricas extracelulares solúveis aumentaram 20%, 15%, 15% e 18%, respectivamente, e os produtos microbianos solúveis diminuíram 25%.

3.4. REÚSO DO EFLUENTE TRATADO

O reúso é uma forma de aproveitamento do efluente após uma extensão do seu tratamento, com ou sem investimentos adicionais. Para reutilização de água pode ser necessário um pós-tratamento específico do volume gerado de efluente, em outros casos a reutilização pode ser realizada de maneira direta desde que atenda às especificações de adequação de qualidade da água e sua utilização (COSTA,2007).

O reúso da água se baseia na recuperação de efluentes para a reutilização em aplicações que requerem maior ou menor rigor de qualidade. (METCALF; EDDY, 2003). Filho e Mancuso (2003) comentam que o reúso da água subentende uma tecnologia desenvolvida em maior ou menor grau, dependendo dos fins a que se destina a água e como ela tenha sido usada anteriormente.

Em 1973, a Organização Mundial da Saúde (OMS) classificou o reúso em diferentes modalidades de acordo com seus usos e finalidades, onde:

- *Reúso indireto*: ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída;
- *Reúso direto*: é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para certas finalidades como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável;

- *Reciclagem interna*: é o reúso da água internamente à instalações industriais, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.

Existem ainda duas grandes categorias apresentadas por Westerhoff (1984), estas categorias dividem o reúso em potável e não potável. Potável é a forma de reúso, na qual o esgoto tratado retorna ao sistema de abastecimento de água potável para o consumo humano, já o reúso não potável é a utilização do efluente recuperado para fins diferentes do consumo, tais como: agrícola, industriais recreacionais, domésticos, aquicultura e manutenção de vazões.

- *Reúso não potável para fins agrícolas*: embora quando se pratica esta modalidade de reúso ocorra como subproduto a recarga do lençol subterrâneo, o objetivo precípua desta prática é a irrigação de plantas alimentícias (árvores frutíferas, cereais, etc.) e de plantas não alimentícias tais como pastagens e forrações, além de ser aplicável para dessedentação de animais;
- *Reúso não potável para fins industriais*: abrangem os usos industriais de refrigeração, águas de processo, para utilização em caldeiras, limpeza etc.
- *Reúso não potável para fins recreacionais*: classificação reservada à irrigação de plantas ornamentais, campos de esportes, parques, gramados e também para enchimento de lagoas ornamentais, recreacionais, etc. Em áreas urbanas pode-se considerar ainda a irrigação de parques públicos, áreas ajardinadas, árvores e arbustos ao longo de rodovias, chafarizes e espelhos d'água;
- *Reúso não potável para fins domésticos*: são considerados aqui os casos de reúso de água para rega de jardins residenciais, para descargas sanitárias e utilização desse tipo de água em grandes edifícios;
- *Reúso de manutenção de vazões*: a manutenção de vazões de cursos de água promove a utilização planejada de efluentes tratados, visando a uma adequada diluição de eventuais cargas poluidoras a eles carregadas, incluindo-se fontes difusas, além de propiciar uma vazão mínima de estiagem;
- *Aquicultura*: consiste na produção de peixes e plantas aquáticas visando à obtenção de alimentos e/ou energia, utilizando-se os nutrientes presentes nos efluentes tratados.

3.4.1. Legislação

De acordo com Costa (2007), a situação do Brasil com relação ao reúso é um fator que ainda possui muitas etapas a serem concluídas, entre elas destaca-se um sistema burocrático adequado com normas e padrões específicos que regulamentem e direcionem o reúso de águas residuárias.

Almeida (2011) comenta que muitas leis brasileiras que regem os recursos hídricos, existem princípios e normas nas esferas federal, estadual e municipal, que definem os usos e a proteção dos recursos hídricos de cada região brasileira. Entretanto, é importante também que haja articulação política e troca de experiências entre órgãos do governo federal, estadual e municipal, a fim de elaborarem políticas públicas integradas e complementares à Política Nacional.

No Brasil, já existem leis que regulamentam os usos múltiplos da água, tais como: o Programa Nacional de Recursos Hídricos; a Resolução 54/05 do Conselho Nacional dos Recursos Hídricos (CNRH), que estabelece as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água e a Resolução CONAMA 357 de 2005 que estabelece através de padrões de qualidade limites máximos de impurezas para classe de rio. A Resolução CONAMA/05 define quatro classes e mais uma especial, e classifica as águas como doces, salobras e salinas, estabelecendo parâmetros físico-químicos de lançamento nos corpos d' água para cada classe, de acordo com a utilização que deve ser dada às mesmas.

Quanto aos padrões de qualidade para reúso, existem apenas dois documentos que trazem valores estabelecidos para os parâmetros de qualidade: o Manual de Conservação e Reúso em Edificações (2005) para águas de reúso classe 1 (lavagens de pisos, de roupas, de veículos e descarga de bacias sanitárias) e a NBR 13.969/97 que divide as águas de reúso em classes de acordo com os padrões de qualidade do efluente, apresentados na Tabela 7. A NBR 13.969/97 foi a primeira regulamentação que tratou de reúso de água e trata principalmente:

- Reúso local;
- Planejamento do sistema de reúso;
- Os usos previstos para o esgoto tratado;
- Volume de esgoto a ser reutilizado;
- Grau de tratamento necessário;

- Sistema de reservação e de distribuição;
- Manual de operação e treinamento dos responsáveis.

Tabela 7: Parâmetros de qualidade estabelecidos.

Parâmetros	MCRE (2005)	NBR 13.696/97
	Água de Reúso Classe 1	
pH	6-9	6-8
Turbidez	≤ 2	5
Coliformes Totais (NMP*)	-	-
Coliformes Termotolerantes (NMP*/100mL)	Não detectável	Classe 1: < 200 Classe 2 e 3: < 500 Classe 4: < 5. 000
SST	≤ 5	<200
Nitrato	≤ 10	-
Nitrito	≤ 1	-
N- amoniacal	≤ 20	-

* Número Mais Provável

O Reúso dispõe uma fonte hídrica alternativa para satisfazer parte da demanda crescente nas grandes cidades e para solucionar parte do problema de escassez. Além de ser uma pratica interessante, pois diminui o consumo de água, permite a conservação dos recursos hídricos, diminui a poluição e o impacto dos efluentes despejados e ainda incute na comunidade que se beneficia do projeto uma mentalidade de uso racional da água e, conseqüentemente, também influencia na preservação do meio ambiente. A economia de água potável é significativa a ponto de influenciar na redução de custos tarifários ao comércio, às indústrias e aos órgãos administrativos (ALMEIDA, 2011).

3.4.2. Aplicações

Segundo Mancuso e Santos (2003), existem muitas possibilidades de reúso no Brasil, entre eles destacam-se o reúso na área urbana, o reúso agrícola, o reúso industrial e o reúso associado à recarga artificial de aquíferos.

- *O Reúso na área urbana:* esta forma de reúso possui duas categorias o reúso o potável e o não potável. Para fins potáveis a alternativa torna-se praticamente inviável, devido aos custos dos sistemas de tratamento avançados que seriam necessários para potabilização da água, na maioria dos casos, levando assim à inviabilidade econômico-financeira do abastecimento público, além da garantia necessária de proteção da saúde pública dos consumidores. Para o reúso não potável temos como exemplos: reserva de proteção contra incêndios; lavagem de trens e ônibus; irrigação de locais públicos; controle de poeira em obras; construção civil, entre outras.
- *Reúso para fins agrícolas:* este reúso quando bem planejado e administrado, proporciona diversas melhorias, tanto no âmbito ambiental quanto na saúde pública, como exemplo: minimização de lançamento de esgotos em corpos hídricos; preservação dos recursos subterrâneos; conservação do solo; concentração de matéria orgânica e maior produção de alimentos em áreas carentes, elevando, assim, os níveis de saúde e qualidade de vida.
- *Reúso industrial:* na indústria o reúso pode ser realizado de forma interna e externa. Na parte externa têm-se como exemplos: torres de resfriamento; caldeiras; lavagem de peças e equipamentos; irrigação de áreas verdes e processos industriais. O reúso interno consiste na reutilização da água no mesmo processo de produção ou outro específico.
- *Recarga artificial de aquíferos:* a alimentação dos aquíferos ocorre de maneira natural pelas chuvas, entretanto, a hidrogeologia e a engenharia de recursos hídricos desenvolveram a tecnologia de recarga artificial de realimentação, através de efluentes adequadamente tratados.

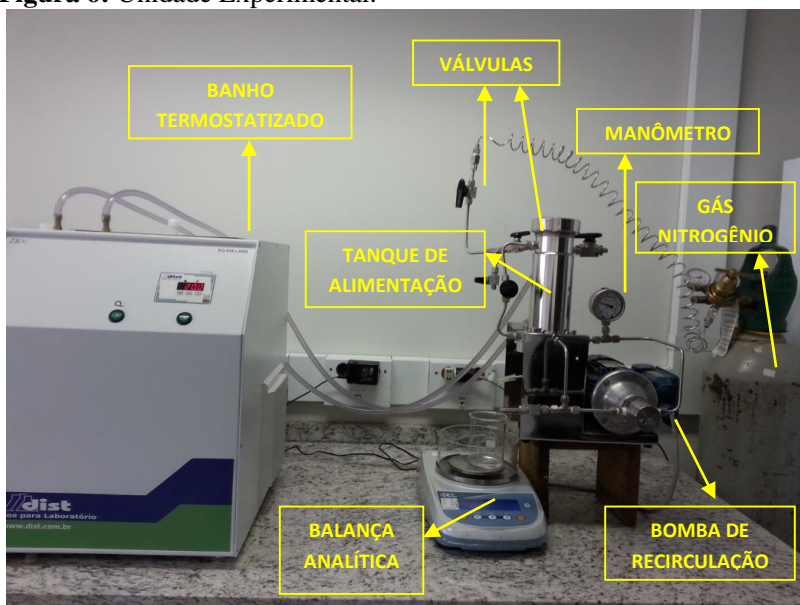
4. METODOLOGIA

4.1. UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada nesta pesquisa consiste em um sistema de filtração confeccionado em aço inoxidável, modelo LabCell CF-1, gentilmente cedido pela KOCH Membrane Systems e instalado nas dependências do laboratório de reúso de águas – LaRA, pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade

Federal de Santa Catarina. A referida unidade experimental é composta por: tanque de alimentação encamisado, pressurizado a partir de um cilindro de nitrogênio gasoso, bomba centrífuga para recirculação do concentrado, banho termostatzado para controle da temperatura, balança analítica para monitoramento do fluxo de permeado, e válvulas e manômetros para controle da pressão aplicada. Na Figura 6 pode-se visualizar uma imagem da unidade experimental com os componentes descritos.

Figura 6: Unidade Experimental.



A Tabela 8 apresenta um resumo das características técnicas da unidade de filtração utilizada.

Tabela 8: Características Técnicas da Unidade

Características da Unidade Experimental	
Área útil da membrana (m ²)	0,0028
Diâmetro externo da membrana (mm)	75
Volume máximo de alimentação (L)	0,5
Pressão máxima de operação (bar)	35
Temperatura de operação (°C)	90
Material de Fabricação	Aço inoxidável
Vazão máxima de recirculação (L.min ⁻¹)	1,8

O efluente a ser filtrado nos processos de NF e OI é obtido junto a um biorreator a membrana que opera tratando esgoto doméstico. Este biorreator, com volume útil de 15 L, é equipado com módulos de membrana de microfiltração instalados de maneira submersa no tanque de aeração, conforme o esquema apresentado na Figura 7. O efluente tratado por este biorreator era então captado e submetido os ensaios de pós-tratamento com as membranas de NF e OI.

Na Figura 8 é apresentada uma esquematização da unidade experimental de filtração dos ensaios de nanofiltração e osmose inversa.

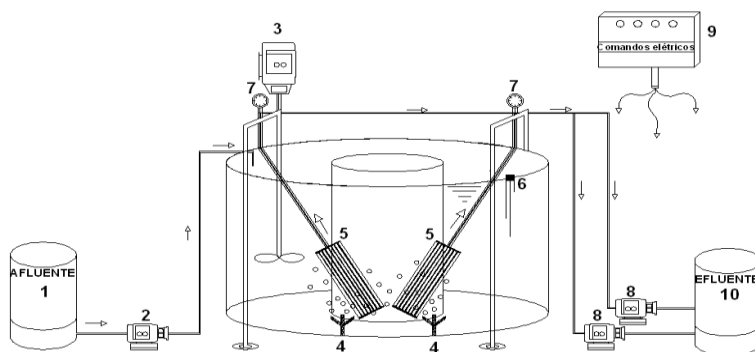
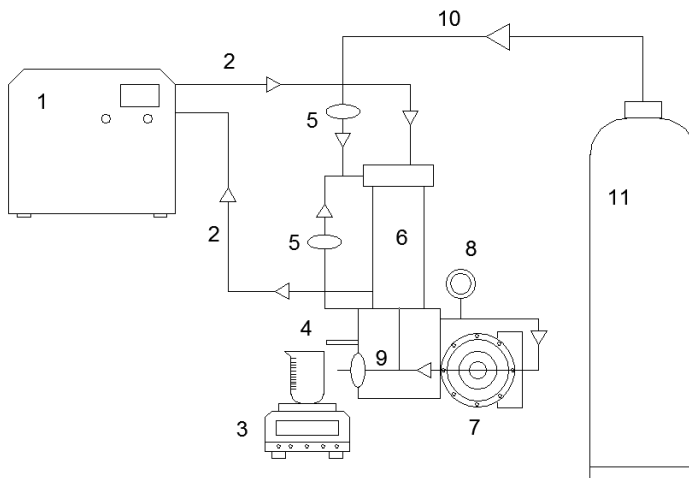
Figura 7: Esquematização do biorreator à membrana.

Figura 8: Esquemática da unidade experimental.



1- Banho Termostático (30°C). 2- Recirculação da água. 3- Balança analítica. 4- Saída do permeado. 5- Válvulas. 6- Tanque de Alimentação. 7- Bomba de recirculação. 8- Manômetro. 9- Saída do concentrado. 10- Entrada de gás nitrogênio. 11- Cilindro de gás nitrogênio.

4.2. ENSAIOS DE FILTRAÇÃO

4.2.1. Nanofiltração

Os ensaios de nanofiltração foram realizados utilizando a membrana plana NF90 constituída de poli(étersulfona), cedida pela Empresa Dow Chemical Company®, a Tabela 9 apresenta as características técnicas da membrana. As pressões utilizadas no sistema foram adotadas de acordo com o ensaio de fluxo crítico. Desta maneira, para critério de comparação realizou-se os ensaios em condições subcríticas, críticas e supercríticas com as pressões de 6bar, 8bar e 12bar. Para o reservatório de alimentação adotou-se um volume de 500ml e com uma taxa de recuperação no processo de 70%, ou seja 350ml.

Tabela 9: Características Técnicas da Membrana de NF

Dados Técnicos da Membrana de NF	
Nome Comercial	NF90
Fabricante	Dow Chemical Company®
Rejeição Salina (%)	>97 MgSO ₄
Máx. Pressão (bar)	41
Máx. Temperatura (°C)	45
Faixa ótima de pH	2-11

Fonte: Dados do Fabricante.

Para os ensaios a membrana foi recortada de acordo com a área da célula na unidade de filtração e mantida primeiramente em água ultrapura para a remoção de impurezas. Seguidamente, a membrana foi posicionada na unidade filtração e o reservatório de alimentação foi preenchido até seu volume máximo de 500ml com água ultrapura para a compactação da membrana, durante o período de uma hora. Após a compactação preencheu-se o reservatório com o efluente do BRM, o qual foi pressurizado pela entrada de gás nitrogênio na unidade. Durante o ensaio de filtração o fluxo através da membrana foi monitorado em função do volume filtrado em um determinado intervalo de tempo até a recuperação total adotada no ensaio. O permeado obtido foi analisado de acordo com os métodos citados no item 4.3.. A Tabela 10 apresenta os parâmetros operacionais utilizados no ensaio.

Tabela 10: Características dos ensaios de NF.

Características	Unidade	Valores utilizados
Área da membrana	m ²	0,0028
Material da membrana	--	poli(étersulfona)
Pressões de operação	Bar	6, 8 e 12
Volume de operação	mL	500
Temperatura de operação	°C	20
Taxa de Recuperação	%	70

4.2.2. Osmose Inversa

Para o ensaio de Osmose Inversa utilizou-se uma membrana plana de poliamida composta do modelo comercial SG- GE Osmotics®, a Tabela 11 apresenta os dados técnicos da membrana de OI. As pressões

aplicadas nos ensaios também foram definidas de acordo com o fluxo crítico, portanto, adotaram-se as pressões de 12bar, 16bar e 20bar.

Tabela 11: Dados Técnicos da Membrana

Dados Técnicos da Membrana de OI	
Nome Comercial	SG
Fabricante	GE Osmonics®
Rejeição Salina (%)	98,5 NaCl
Máx. Pressão (bar)	41
Máx. Temperatura (°C)	45
Faixa ótima de pH	4-11

Fonte: Dados do fabricante.

O ensaio segue o mesmo método aplicado à nanofiltração, exceto para o volume de alimentação e as pressões aplicadas no sistema. O volume do reservatório de alimentação adotado neste ensaio foi de 300ml com volume de recuperação final de 210ml. A partir disto, o procedimento foi conduzido seguindo as mesmas etapas aplicadas aos ensaios de NF. A Tabela 12 com os parâmetros do processo.

Tabela 12: Características dos ensaios de OI.

Características	Unidade	Valore utilizados
Área da membrana	m ²	0,0028
Material da membrana	--	Poliamida composta
Pressões de operação	bar	12, 16 e 20
Volume de operação	mL	300
Temperatura de operação	°C	20
Taxa de recuperação	%	70

4.2.3. Fluxo Crítico

O fluxo crítico dos processos de nanofiltração e osmose inversa foi determinado a partir do método TMP-step (FIELD, 1995), que consiste no monitoramento do fluxo em um período de tempo determinado com sucessivos incrementos de pressão ao logo do ensaio. Para cada nova pressão aplicada observou-se o aumento do fluxo através

da membrana seguido da manutenção de seus valores. O fluxo crítico, portanto, foi aquele no qual o fluxo se estabilizou após um novo incremento de pressão para o tempo fixado.

Para determinação experimental do fluxo crítico dos processos de nanofiltração e osmose inversa foram realizadas as seguintes etapas:

- *Nanofiltração*: Foram aplicadas durante o teste pressões entre 2 e 8bar, com incrementos de 2bar a cada 18 minutos. A cada incremento na pressão, o sistema era realimentado com o próprio permeado, de modo a evitar variações da concentração na solução a ser filtrada. O fluxo do permeado era monitorado com o auxílio de uma balança analítica a cada 3 minutos, sendo o peso acumulado neste intervalo devidamente convertido a volume.
- *Osmose Inversa*: Foram aplicadas pressões compreendidas entre 8 e 24bar, com sucessivos incrementos de 2 bar a cada 18 minutos. A realimentação do sistema e o monitoramento do fluxo de permeado foram realizados da mesma maneira como foi procedida para a determinação do fluxo crítico da nanofiltração.

4.3. METODOS ANALÍTICOS

4.3.1. Parâmetros Analisados

Para análise do desempenho dos processos de NF e OI foram coletadas amostras do permeado do BRM e do permeado após a passagem pelo pós-tratamento de NF e OI. Ao final dos ensaios de filtração foram coletadas amostras de cada um dos processos e posteriormente submetidas as análises apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros Analisados

Parâmetro	Metodologia
Carbono Orgânico Dissolvido	Método do carbono orgânico não purgável (TOC-LCSH marca SHIMADZU).
Nitrito, Nitrato, Fosfato e Cloreto	Cromatografia líquida de troca iônica
pH	Método potenciométrico e leitura em pHmetro ThermoScientific Orion.
Alcalinidade	Medido pela modificação de pH através da adição de ácido sulfúrico 0,02 N.
Turbidez	Método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100P.
Cor	Método colorimétrico em espectrofotômetro Hach modelo 2800

4.3.2. Teste de Toxicidade Aguda

A avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia magna*, Figura 9, seguiu a metodologia descrita pela NBR 12.713 Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2003a), a qual se baseia na ISO 6341 (ISO 1996) e na norma alemã DIN 38412 de 1989.

O teste consiste em expor indivíduos jovens do microcústáceo *Daphnia magna* a várias diluições do agente-teste por um período de 48 horas, onde o efeito tóxico agudo é determinado através da perda de movimento dos organismos. Os resultados são obtidos a partir da porcentagem de imobilidade dos organismos por concentração aplicada e expressos em Concentração Efetiva Inicial Mediana - CE(I)50 48h. O cálculo da CE50 é feito por um programa estatístico Probit Method e corresponde à concentração da amostra no início do ensaio, que causa efeito agudo a 50% dos organismos expostos em 48 horas, nas condições de teste.

Figura 9: *Daphnia magna*



Fonte: mblaquaculture.com (acesso em 08/12/2013)

O ensaio foi realizado no Laboratório de Toxicologia (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. Para o teste foram coletadas amostras do esgoto bruto (antes do tratamento do BRM), do permeado do BRM (antes da filtração em NF e OI) e por fim a amostra do permeado da NF e OI (após o pós-tratamento).

O procedimento iniciou-se com a realização do controle, nesta primeira etapa são realizadas duas amostras de 25mL somente com a solução teste (meio ISO) e os 10 microrganismos (filhotes de 2 a 26 horas). Posteriormente são realizadas amostras em diferentes concentrações iniciando da menor para maior concentração, ou seja, do maior para o menor fator de diluição (FD).

$$FD = \frac{1}{C\%}$$

As concentrações escolhidas foram em ordem crescente de 12,5% (FD= 8), 25% (FD=4), 50% (FD=2), 80% (FD= 1,25) e 100% (FD=1). Com o auxílio de uma tabela de diluição, pipetou-se a quantidade de amostra, referente à diluição, dentro de um balão volumétrico de 50 mL, aferindo para 50 mL com meio ISO, solução já preparada em laboratório. Após a homogenização dividiu-se o volume em dois béquer de 25mL (réplica A e réplica B) com 10 microrganismos cada e monitorou-se por 2 dias para a obtenção dos resultados, os testes de todas as amostras foram realizados em duplicatas.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas de NF e OI foram realizadas na Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras foram analisadas em um microscópio modelo JEOL JSM-6390LV de varredura convencional com filamento de tungstênio, apresentado na Figura 10. As amostras foram previamente cobertas com pó de ouro (gold sputtering). Feito isso, as membranas foram visualizadas sob diferentes magnificações (50-4000x) em imagens superficiais e em corte da membrana.

Figura 10: JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope.



Fonte: <http://lcme.ufsc.br> (Acesso em 09/12/2103)

4.4. ENSAIO DE MINIMIZAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO DA MEMBRANA

Com o intuito de minimizar a incrustação das membranas de NF e OI, foi procedido então um pré-tratamento do efluente gerado pelo BRM. Optou-se nessa pesquisa pela utilização da Quitosana em pó como minimizador do processo de colmatação. A seguir será descrito o procedimento experimental adotado.

4.4.1. Adsorção com Quitosana em Coluna

O ensaio consiste na utilização de uma coluna preenchida com material adsorvente quitosana para remoção de compostos solúveis presentes na solução de alimentação, através de uma filtração de fluxo descendente. O ensaio de filtração em escala laboratorial em coluna, representado na Figura 11, foi realizado em coluna de vidro de 80 cm de altura e 1,50cm de diâmetro interno preenchida com 3g de quitosana em pó, conforme a Figura 12.

Figura 11: Unidade experimental de filtração com quitosana.

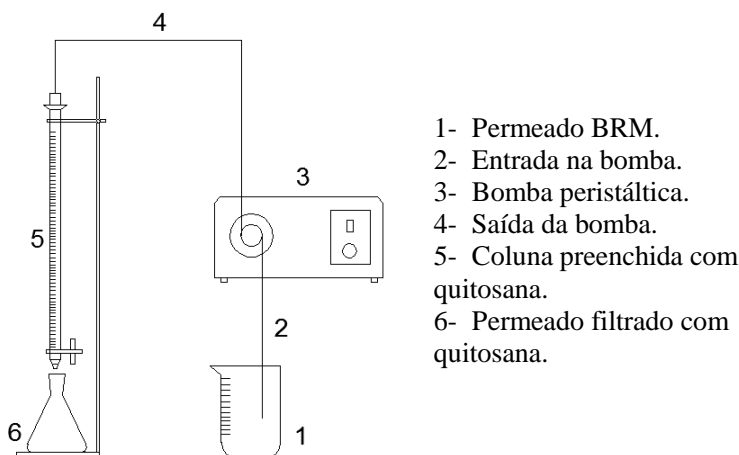
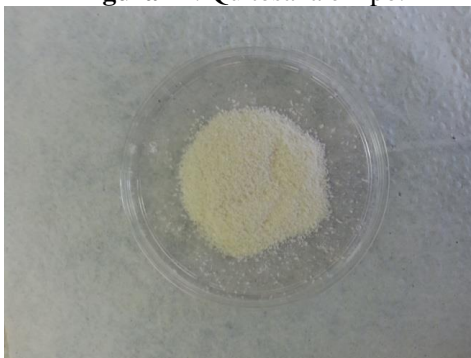


Figura 12: Quitosana em pó.



A quitosana foi acondicionada na coluna utilizando água destilada suficiente para a remoção dos vazios entre as partículas. Após o preenchimento, eliminou-se a água destilada (mantendo a quitosana úmida) e iniciou-se a alimentação da coluna com o permeado do BRM, e a percolação deste através do adsorvente. Para manter o fluxo constante e descendente durante os ensaios utilizou-se uma bomba peristáltica da marca Milan[®]. A Tabela 14 apresenta os parâmetros operacionais adotados durante o ensaio de adsorção com quitosana.

Tabela 14: Parâmetros operacionais do ensaio.

Parâmetros Operacionais	
Vazão (mL/min)	4,5
Massa Quitosana (g)	3,0
Altura Quitosana (cm)	21,7
Volume Quitosana (cm ³)	38,35
Tempo de Detenção	8,52
Hidráulica (min)	

A Figura 13 apresenta unidade para o ensaio de remoção em coluna com a quitosana.

Figura 13: Unidade experimental de filtração em coluna.



Após o término do ensaio, a solução filtrada em quitosana foi utilizada nos processos de NF e OI para avaliação do desempenho da quitosana como minimizador de incrustações sobre as membranas. A avaliação foi realizada a partir do monitoramento do fluxo através da membrana e da análise dos parâmetros físico-químicos (conforme item 4.3.1.) em amostras coletadas antes da coluna de filtração, após a coluna e ao final dos processos de NF e OI.

4.4.2. Análise para determinação de Metais Adsorvidos

Uma vez finalizado o ensaio de adsorção com quitosana, uma amostra desse material foi preservado para posterior determinação de metais possivelmente adsorvidos. A análise foi realizada no Laboratório de Espectrometria Atômica no Departamento de Química e consiste na determinação semi-quantitativa de metais através da espectrometria de massa.

O procedimento para a determinação dos metais inicia-se com a digestão das amostras em vasos fechados de teflon com assistência de microondas. Foram pesados em média 200mg de amostra e adicionados 5mL de ácido nítrico (HNO_3) bidestilado e 1mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) supra puro. As amostras foram submetidas a um programa de digestão do microondas e após resfriadas, colocadas em vasos graduados completando-se o volume para 50mL. Foi feita uma diluição de 3 vezes para posterior determinação dos metais.

Para a análise foram utilizados os seguintes equipamentos: Microondas marca Milestone, modelo MLS 1200, Sorisole Itália. Espectrômetro de Massa Com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado ICP-MS, marca Perkin Elmer, modelo NexIon 300D, Shelton, USA.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE NF E OI

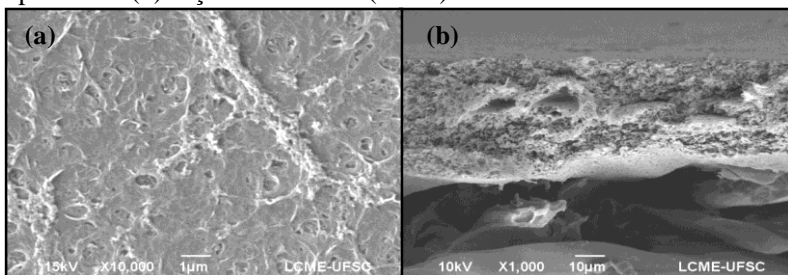
5.1.1. Morfologia e rugosidade superficial

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizou-se a caracterização morfológica das membranas de OI e NF, tanto de superfície quanto da seção transversal (fratura). Segundo Díaz (2008), a rugosidade tem relação direta com os parâmetros operacionais do processo, pois as partículas tendem a se acumularem entre as ranhuras

da membrana com superfície rugosa. Sendo assim, é desejável que a membrana a ser utilizada apresente baixa rugosidade superficial para minimizar a perda de fluxo com o acúmulo de partículas em sua superfície.

As Figuras 14 e 15 apresentam as imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica das membranas de NF e OI para superfície e seção transversal.

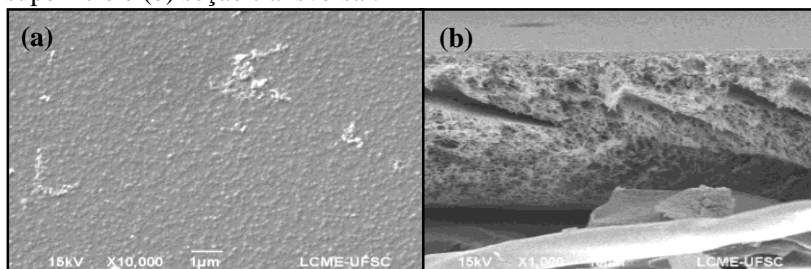
Figura 14: Fotomicrografias das membranas de nanofiltração NF90. (a) superfície e (b) seção transversal (MEV).



A Figura 14a possui faixa de ampliação 10000x, sendo possível identificar a superfície rugosa com os vales bem definidos onde as partículas tendem a se acumular. A porosidade da membrana NF90 também é identificada ao longo de sua estrutura na imagem fraturada da Figura 14b, com ampliação de 1000x.

O mesmo procedimento aplicado para a membrana de NF foi realizado para a membrana de OI. Na Figura 15 são apresentadas, respectivamente, as imagens da superfície (a) e da imagem fraturada da membrana (b) de osmose inversa SG.

Figura 15: Fotomicrografias da membrana de osmose inversa SG (a) superfície e (b) seção transversal.



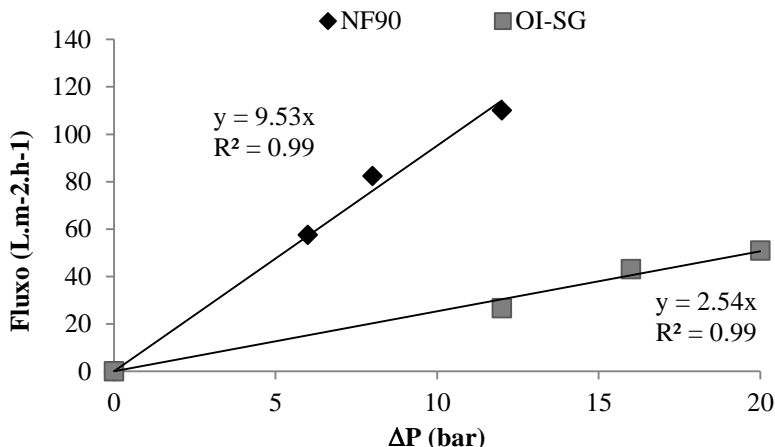
Na Figura 15a é possível visualizar na superfície da membrana SG a presença de rugosidade, entretanto sua rugosidade é menor quando comparada as membranas NF. A fotomicrografia da superfície da membrana também mostra ausência de poros, caracterizando o material como denso. Quanto à imagem transversal da membrana, na Figura 15b, observa-se que ela apresenta estrutura com certa porosidade, sendo, no entanto, mais fechada que a membrana de NF. Estes resultados também foram observados por Bueno (2013), o qual afirma que membranas com maiores irregularidades superficiais (mais rugosas), entre elas a NF90 e a OI-SG, tendem a possuir um melhor desempenho quanto à retenção de material na superfície da membrana.

5.1.2. Permeabilidade Hidráulica

A Figura 16 apresenta a relação linear entre a pressão aplicada e o fluxo permeado produzido pelas membranas para a determinação da permeabilidade hidráulica a partir do coeficiente angular.

De acordo com o gráfico, observa-se a partir da regressão linear o valor de R^2 igual a 0,99 para as ambas as membranas. O valor de R^2 próximo a 1 (um) demonstra que o fluxo de permeado responde satisfatoriamente ao incremento da pressão nas duas membranas testadas. Em relação à permeabilidade hidráulica, nota-se que a membrana NF90 apresentou coeficiente angular de $9,53 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, valor próximo verificado por Liu et al. (2011), que determinaram em seu trabalho permeabilidade de $9,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Para a membrana de osmose inversa Tepus et al. (2009) em seus estudos da permeabilidade em membranas SG, encontraram o valor de permeabilidade de $1,95 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para filtração com água, próximo da média obtida neste trabalho com resultado de $2,54 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

Figura 16: Regressão linear do fluxo de água ultrapura em função da pressão aplicada nas membranas e nanofiltração e osmose inversa.



Percebe-se a partir da caracterização hidráulica, que a membrana de nanofiltração possui permeabilidade superior às de osmose inversa, sendo a porosidade e a espessura da membrana os principais fatores para esta diferença. Entende-se assim, que as membranas de nanofiltração podem ser consideradas porosas, permitindo maiores taxas de fluxo em relação às membranas de osmose inversa (DÍAZ, 2008).

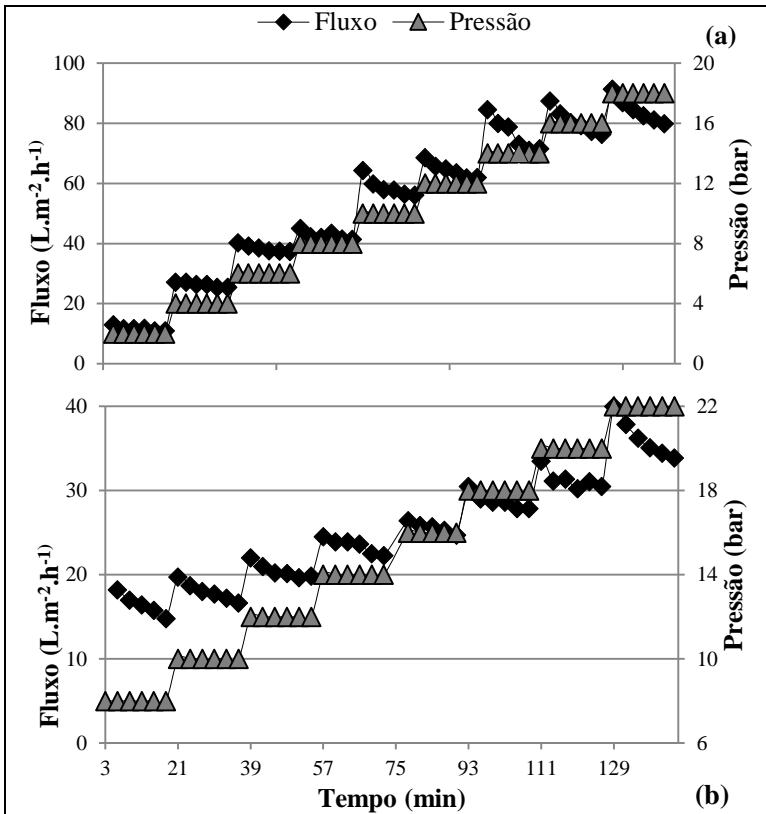
Segundo Kosutic *et al.* (2006), a permeabilidade constante da membrana à água possui dependência linear com o fluxo sobre pressão, isto indica a uniformidade da porosidade da membrana. Portanto, se a dependência do fluxo de água na pressão desvia da linearidade, a permeabilidade à água de uma membrana não é constante, o que indica as alterações na estrutura porosa da membrana. Os autores afirmam ainda que a característica de permeabilidade à água de algumas membranas de OI e NF indica a sensibilidade da camada ativa da membrana com relação às variações de pressão.

5.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

5.2.1. Fluxo Crítico

A Figura 17 apresenta a capacidade de filtração das membranas com o efluente BRM para as diferentes pressões aplicadas nos ensaios de fluxo crítico de nanofiltração e osmose inversa.

Figura 17: Análise de fluxo crítico do processo de nanofiltração (a) e osmose inversa (b).



Observa-se para ambas as membranas, o maior fluxo nos primeiros minutos de ensaio em cada estágio de pressão e, em seguida, a tendência de estabilidade ou um leve declínio de fluxo. O declínio do fluxo no início de cada estágio de pressão pode ser atribuído ao maior efeito de formação da camada polarizada no início do experimento (GOMES *et al.*, 2011). A Tabela 15 apresenta as porcentagens de decaimento de fluxo e a permeabilidade média em cada pressão aplicada com a filtração do permeado BRM.

Tabela 15: Porcentagem de decaimento de fluxo e permeabilidade média em função da pressão aplicada a partir da filtração com permeado BRM.

Membrana	Pressão	% Decaimento	Permeabilidade Média (J/ Δ P)	Desvio Padrão
NF	2	6,78	5,83	0,23
	4	6,28	6,57	0,19
	6	6,95	6,40	0,19
	8	8,03	5,32	0,17
	10	12,79	5,87	0,30
	12	9,59	5,37	0,21
	14	15,35	5,46	0,39
	16	12,59	5,04	0,25
	18	12,52	4,69	0,23
OI	8	18,82	2,06	0,16
	10	15,58	1,80	0,11
	12	9,74	1,71	0,07
	14	9,04	1,68	0,06
	16	6,49	1,60	0,04
	18	8,67	1,60	0,05
	20	8,96	1,56	0,06
	22	15,36	1,65	0,11

De acordo com a Tabela 15 e a Figura 17, nota-se que o decaimento para membrana de NF aumenta significativamente a partir da pressão de 8bar. Nas pressões acima desta, também é possível identificar maior irregularidade do fluxo e valores de permeabilidade hidráulica com permeado BRM menores que os valores encontrados nas pressões abaixo de 8bar.

Com base dados apresentados, adotou-se neste trabalho a pressão crítica do processo de NF igual a 8bar, a partir da qual houve alterações significativas no fluxo de permeado. Nos estudos realizados por Andrade (2011), para o tratamento do permeado de BRM, verificou-se a pressão crítica acima de 15bar para a NF90, valor acima do obtido neste trabalho. Já Sannino *et al.*, (2013), verificaram uma pressão crítica de 6bar, a partir da qual a porcentagem decaimento é superior a 10%. Os diferentes resultados entre os autores podem estar associados às

diferentes características de cada efluente utilizado, que sua vez podem resultar em uma variação no fluxo crítico em cada caso.

Para a membrana de OI as porcentagens de decaimento do fluxo em relação às pressões aplicadas não mantiveram um padrão proporcional ao aumento de pressão. Neste caso, para a determinação do fluxo crítico observou-se o menor decaimento do fluxo através da membrana entre as pressões aplicadas, assim de acordo com a Tabela 15, verifica-se que o menor decaimento de fluxo de 6,49% resultou durante a aplicação da pressão de 16bar. Adotou-se, portanto, para este estudo a pressão crítica do processo de OI igual a 16bar. Diferente deste trabalho, no estudo realizado por Sannino *et al.* (2013), não foram encontrados pontos críticos, o que demonstra que a variação de pressão na membranas de OI possui pouca influência na colmatação da membrana, portanto, permitindo operar com pressões de 20 até 30bar.

Por fim, de modo a avaliar o desempenho dos processos de NF e OI para o fluxo de permeado do BRM, foram adotadas três condições de operação para cada processo: subcrítica, crítica e supercrítica. A Tabela 16 apresenta as pressões de trabalho para cada condição:

Tabela 16: Pressões de trabalho em diferentes condições.

Condição	NF	OI
Subcrítica	6bar	12bar
Crítica	8bar	16bar
Supercrítica	12bar	20bar

5.3. DESEMPENHO DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

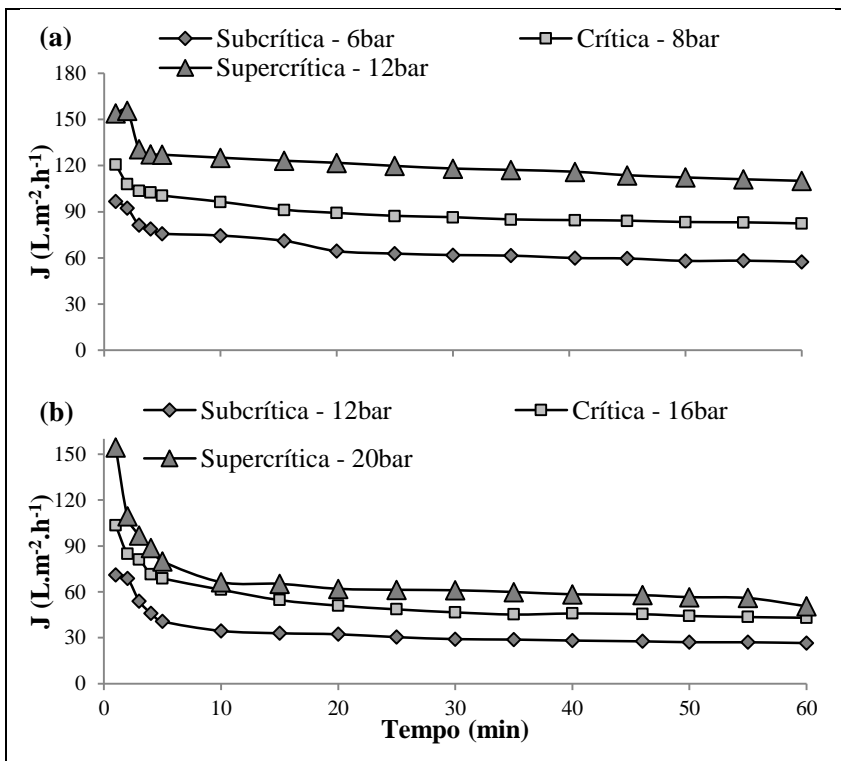
5.3.1. Compactação das Membranas

Antes do início dos ensaios de filtração realizou-se a preparação das membranas, devido à necessidade da aplicação de altas pressões de operação nos processos de nanofiltração e osmose inversa. A preparação consiste na compactação das membranas pelo fluxo de água ultrapura através das mesmas, fornecendo assim estabilidade física e mecânica adequada para posterior ensaio de filtração com o permeado do BRM.

Em todos os ensaios inicialmente foi realizado o monitoramento do fluxo de água por um período de uma hora até que o mesmo alcançasse o início da estabilidade. Portanto, esta etapa contribuiu para

minimizar a queda de fluxo durante o início dos ensaios de filtração NF e OI com o permeado do BRM. A Figura 18 apresenta o desempenho de fluxo ao longo do tempo no ensaio de compactação para as membranas de nanofiltração e osmose inversa.

Figura 18: Compactação da membrana de nanofiltração (a) e osmose inversa (b) em diferentes condições operacionais.



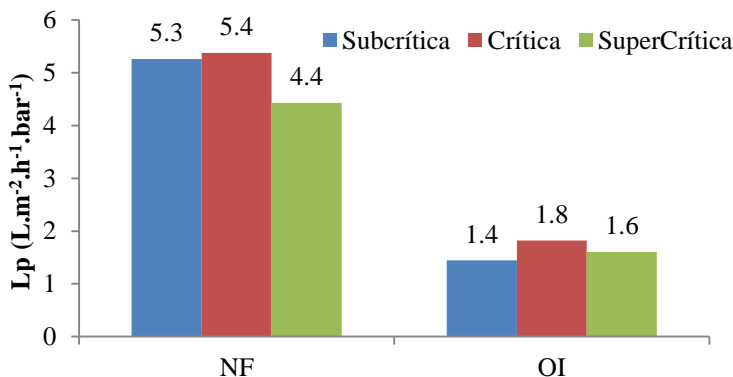
Observa-se na Figura 18 o aparente decaimento de fluxo durante os primeiros minutos de compactação das membranas e em seguida a tendência à estabilidade ao longo do ensaio. De acordo com Bueno (2013), a redução do espaçamento entre as camadas que formam a membrana e os próprios vazios formados durante sua fabricação permite que durante o início da pressurização ocorra a redução do fluxo em consequência ao aumento da resistência mecânica da membrana.

Neste trabalho os maiores fluxos são observados para as pressões mais elevadas e o maior declínio entre as faixas de fluxos apresentadas pela membrana de osmose inversa nas diferentes condições de pressão. Para a nanofiltração os fluxos permaneceram na faixa entre 50 e 160 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e para a osmose inversa entre 20 e 150 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Díaz (2008) encontrou resultados semelhantes em seus estudos, com intervalos para NF entre 60 e 150 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e para OI entre 50 e 100 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

5.3.2. Permeabilidade Hidráulica em função da filtração do permeado BRM

Após a etapa de compactação das membranas, iniciou-se o processo de filtração com o permeado do BRM para as diferentes condições de operação. A Figura 19 apresenta os valores de permeabilidade da NF e OI obtidos mediante filtração do permeado do BRM.

Figura 19: Permeabilidade da NF e OI a partir da filtração do permeado do BRM.

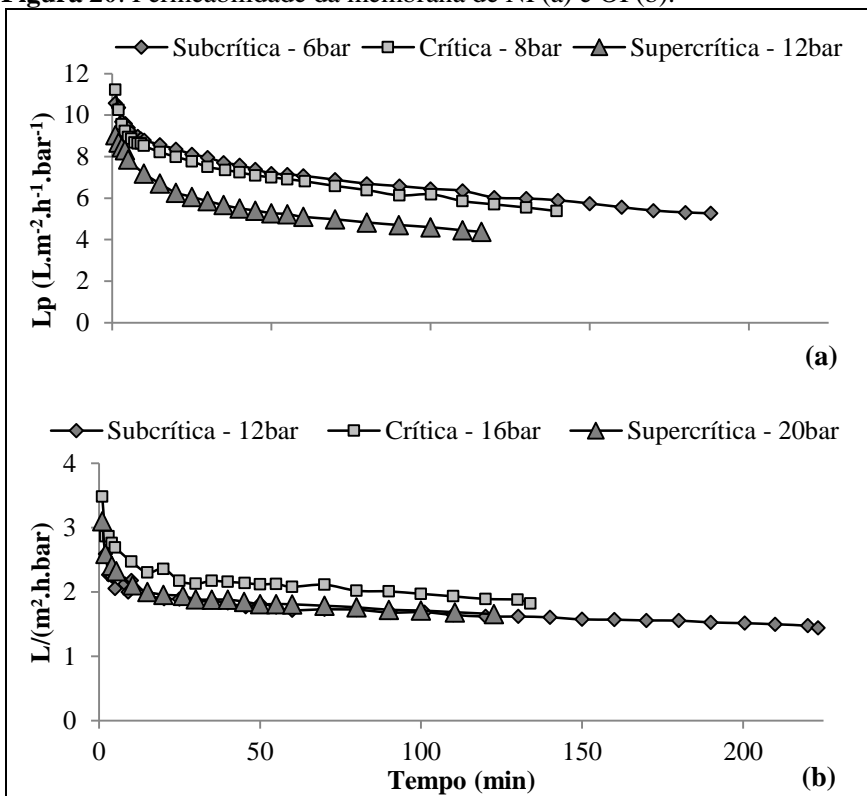


Verifica-se a partir da Figura 19, que os maiores fluxos para ambos os processos foram obtidos com a operação do sistema em condições críticas, o que demonstra que o valor identificado como sendo o fluxo crítico no ensaio para determinação das pressões de operação está adequado. Em condição subcrítica, o processo de NF obteve melhor desempenho de fluxo do que em condições supercríticas, isto provavelmente deve-se ao fato da elevada pressão favorecer o incrustamento sobre a membrana. Já para a membrana de OI, o fluxo na condição supercrítica foi levemente superior àquele obtido em condição

subcrítica, indicando que o aumento da pressão entre essas duas situações não resultou em aumento da incrustação.

A Figura 20 apresenta a permeabilidade das membranas ao longo de um ensaio de filtração para os processos de NF e OI sob para cada pressão testada.

Figura 20: Permeabilidade da membrana de NF(a) e OI (b).



De acordo com a Figura 20, nota-se que em todas as pressões aplicadas houve o decaimento substancial da permeabilidade no início do ensaio e posteriormente a tendência à estabilidade durante o tempo de filtração. Andrade (2011) cita que as propriedades de rugosidade e hidrofobicidade da membrana NF90 geram maiores quedas de fluxo ao longo do processo. Diaz (2008), também comenta que a ocorrência de camadas constituídas por compostos hidrofóbicos adsorvidos na superfície da membrana podem aumentar a hidrofobicidade superficial

da membrana e consequentemente promover a queda do fluxo e permeabilidade da membrana.

5.4. REMOÇÃO DE ÂNIONS POR NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

A Tabela 17 apresenta as concentrações médias para cada ânion nas diferentes condições aplicadas em cada processo de filtração.

Tabela 17: Valores médios das concentrações dos ânions para as diferentes condições de operação.

Ânions (mg.L ⁻¹)	Subcrítica			Crítica			Supercrítica		
	BRM	NF	OI	BRM	NF	OI	BRM	NF	OI
Fosfato	1,07	0,22	0,23	0,89	0,10	0,37	3,45	0,29	0,22
Nitrito	0,19	0,07	0,03	0,38	0,10	0,12	0,41	0,17	0,05
Nitrato	9,28	5,44	0,93	10,46	4,44	0,11	9,80	3,76	0,94
Cloreto	61,75	11,17	4,44	51,90	10,05	5,04	89,25	16,53	5,04

A Tabela 18 apresenta as eficiências médias de remoção para cada ânion de acordo com as concentrações obtidas na Tabela 17.

Tabela 18: Porcentagens de remoção de ânions para as três condições avaliadas.

	Subcrítica		Crítica		Supercrítica	
	NF	OI	NF	OI	NF	OI
Fosfato	79,4	78,7	99,8	48,5	91,7	93,5
Nitrito	63,9	82,1	72,3	97,6	58,4	88,3
Nitrato	41,4	89,9	57,6	99,0	61,7	90,4
Cloreto	81,9	92,8	80,6	90,3	81,5	94,4

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 17 e 18, verifica-se que para todos os casos, exceto na remoção de nitrato na condição subcrítica e fosfato na condição crítica, as porcentagens de remoção foram superiores a 57%. Este fato aponta os processos de OI e NF como uma ótima alternativa de tratamento na remoção dos ânions avaliados. Segundo Malaisamy *et al.* (2011), as membranas de NF removem os íons através de uma combinação entre a interação das cargas na camada polarizada da membrana e também através da exclusão por tamanho da partícula. Ele comenta que membranas de NF

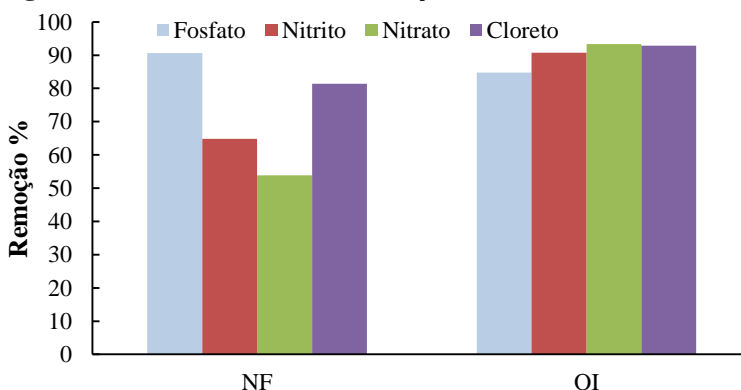
rejeitam cerca de 60% de íons monovalentes, enquanto as membranas de OI podem reter até 90%.

A Tabela 19 e Figura 21 apresentam as porcentagens de remoção média para cada ânion nos processos de nanofiltração e osmose inversa, considerando os resultados obtidos nas três condições de pressão.

Tabela 19: % Remoção dos ânions avaliados.

% Remoção	NF	OI
Fosfato	90.6	84.8
Nitrito	64.8	90.7
Nitrato	53.8	93.3
Cloreto	81.4	92.8

Figura 21: Eficiência média de remoção dos ânions avaliados.



De acordo com os resultados apresentados na Tabela 19 e Figura 21, nota-se que em geral as eficiências de remoção no processo de osmose inversa apresentaram valores acima de 84%, como também melhor desempenho na remoção os ânions NO_2^- , NO_3^- e Cl^- . Malaisamy *et al.* (2011) afirmam que as membranas de OI são capazes desmineralizar água com baixa ou nenhuma interação por íons monovalentes, entretanto, geram baixo fluxo de permeado e requerem uma pressão de trabalho elevada. Segundo Wijmans e Baker (1995) as membranas de osmose inversa possuem maior desempenho de remoção

a partir do mecanismo solução-difusão e não por repulsão eletrostática, o que corrobora os resultados obtidos neste trabalho.

No processo de nanofiltração, destaca-se o ânion PO_4^{3-} com 90,6% de remoção, a principal explicação para este comportamento deve-se ao fato do fosfato ser um íon trivalente e com grande interação com a camada polarizada da membrana. Yoon *et al.* (2009) observaram que ânions com pequeno raio iônico, como NO_3^- e Cl^- , são dificilmente removidos por repulsão eletrostática, já que para íons monovalentes de pequeno raio iônico a rejeição é regida principalmente por exclusão de tamanho. Yoon *et al.* (2009) também afirmam que para íons divalentes ou trivalentes, como o PO_4^{3-} , a remoção é muito maior do que para os íons monovalentes, uma vez que estes íons tem um tamanho maior e uma maior carga do que os íons monovalentes, contribuindo para a remoção por tamanho e por exclusão eletrostática.

5.5. REMOÇÃO DE COR, TURBIDEZ E COD POR NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

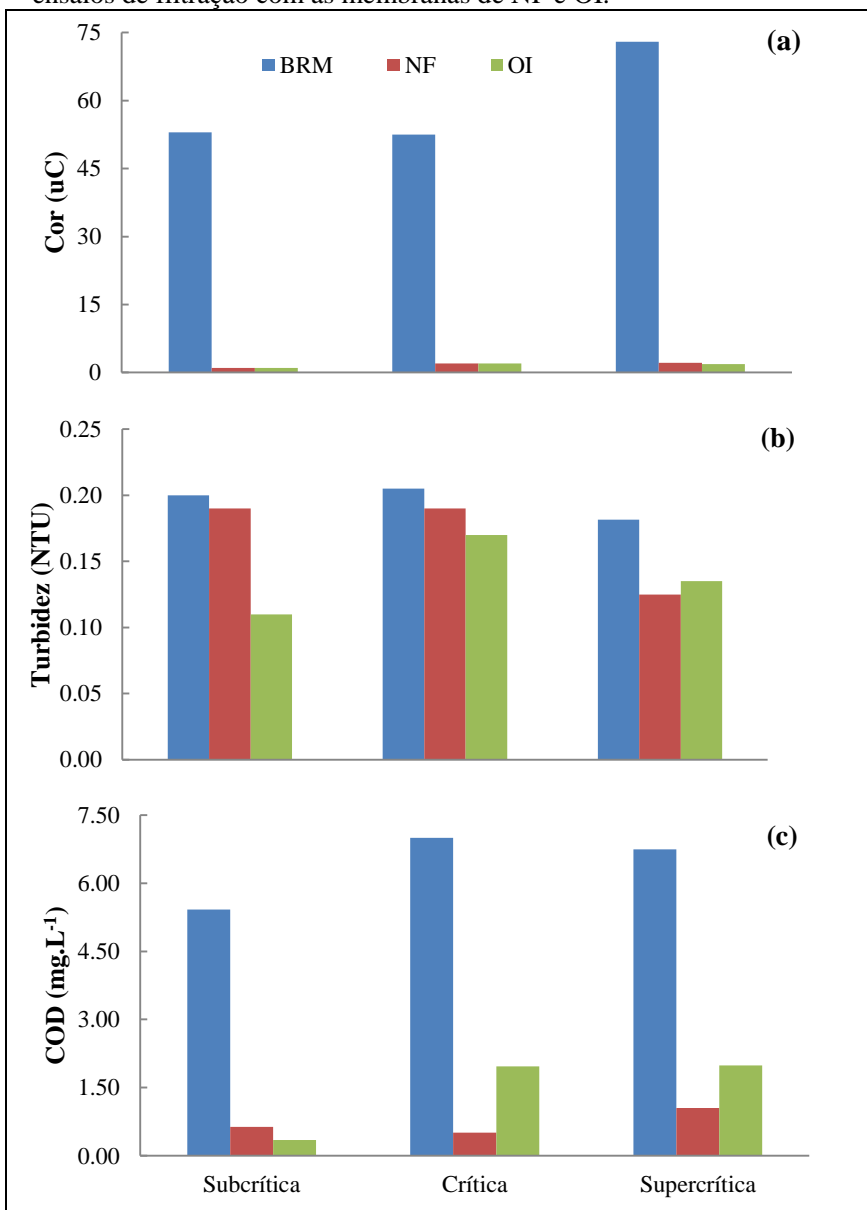
Neste tópico são apresentados os resultados obtidos para cor, turbidez, COD, pH e alcalinidade após o processo de NF e OI. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 20: Parâmetros avaliados.

Parâmetros	Sub			Crítica			Super		
	BRM	NF	OI	BRM	NF	OI	BRM	NF	OI
Cor (uC)	53	1	1	53	2	2	73	2	2
Turbidez (NTU)	0,20	0,19	0,11	0,21	0,19	0,17	0,18	0,13	0,14
COD (mg.L ⁻¹)	5,42	0,63	0,35	7,00	0,51	1,97	6,75	1,05	1,99
pH	8,45	6,81	6,81	8,38	6,6	6,57	8,22	7,12	7,11
Alcalinidade (CaCO ₃)	12,40	1,20	1,00	10,40	0,80	0,80	11,22	0,90	0,62

A Figura 22 apresenta os valores obtidos para os parâmetros cor, turbidez e COD antes e após os ensaios de filtração com as membranas de NF e OI.

Figura 22: Valores de cor (a), turbidez (b) e COD (c) antes e após os ensaios de filtração com as membranas de NF e OI.



A Tabela 21 apresenta as eficiências de remoção dos parâmetros cor, turbidez e COD em função da condição de pressão aplicada, tendo por base os valores apresentados na Tabela 20.

Tabela 21: % Remoção dos parâmetros avaliados.

	Subcrítica		Crítica		Supercrítica	
	NF	OI	NF	OI	NF	OI
Cor	98	98	96	96	97	97
Turbidez	5,0	45,0	7,3	17,1	31,2	25,7
COD	88,3	93,6	92,7	71,9	84,4	70,5

De acordo com a Figura 22 e a Tabela 21, verifica-se que os processos de NF e OI cumprem a função de remover eficientemente a matéria orgânica e a cor contida no permeado do BRM. Entretanto, para turbidez não houve considerável mudança na porcentagem de remoção, tendo em vista que o efluente do BRM já apresenta baixa turbidez, normalmente abaixo de 0,5 NTU, o que torna a remoção desse parâmetro nas membranas de NF e OI pouco significativa para análise.

Na retenção de cor, os processos de NF e OI apresentaram considerável eficiência, com porcentagens de remoção de cor entre 96% e 98% em todas as condições aplicadas. Em estudos realizados por Stoyko e Pencho (2003) sobre a purificação de água contaminada com corante reativo usando nanofiltração, considerou-se a retenção de corante de 85-90% satisfatória para a reutilização da água. Valores semelhantes aos obtidos neste trabalho também foram obtidos em estudos de Ismail (2003), utilizando membranas de nanofiltração com eficiências de retenção entre 97-99% para a remoção de corante. É importante observar que a variação da pressão não teve influência evidente na remoção de cor, sendo observado valores entre 1 e 2 uC no permeado de ambos os processos (NF e OI) para as três pressões aplicadas. Contudo, vale ressaltar que Ismail (2003) observaram que a utilização de valores mais elevados de pressão transmembrana resultou em uma melhor retenção do corante e o permeado praticamente incolor.

Conforme os valores médios de remoção de COD na Figura 22 e Tabela 21, os processos de NF e OI apresentaram boa eficiência entre 70-94% de retenção, valores semelhantes foram encontrados nos estudos de Linlin *et al.* (2011) na remoção de COD de efluente municipal por nanofiltração. A literatura cita que a rejeição de COD é controlada por exclusão de tamanho, repulsão eletrostática e interações de

hidrofobicidade entre COD, a superfície da membrana e poros. Segundo Wintgens *et al.* (2005) membranas mais hidrofílicas mostram menor tendência ao *fouling*. Entre as membranas avaliadas por Bueno (2013), a NF90 e a OI-SG se apresentaram como membranas mais hidrofóbicas, portanto, com maior tendência ao *fouling*. De acordo com os resultados, nota-se também que a retenção de COD varia de acordo com a condição aplicada, em geral diminuindo com a elevação da pressão, este comportamento provavelmente se deve às maiores concentrações de COD no BRM para condições crítica e supercrítica.

5.6. TESTE TOXICOLÓGICO AGUDO

A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos para o teste de toxicidade aguda nas amostras de efluente bruto, permeado BRM, permeado NF e OI.

Tabela 22: Resultados de toxicidade aguda.

Amostra	Toxicidade	pH
Efluente Bruto	Pouco Tóxico	7,51
Permeado BRM	Não Tóxico	8,61
Permeado NF	Não Tóxico	6,15
Permeado OI	Não Tóxico	7,12

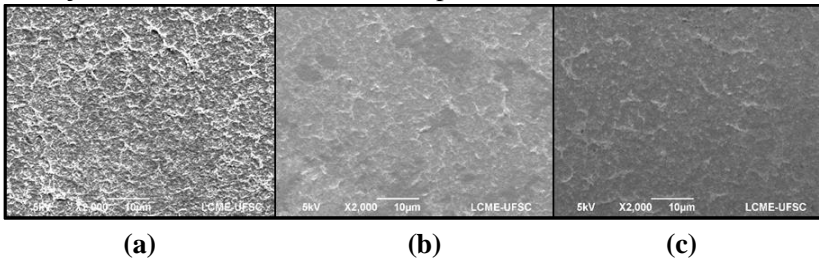
De acordo com a Tabela 22, verifica-se que a partir do tratamento com biorreator à membrana o permeado resultante já apresenta ausência de toxicidade aguda. Este comportamento demonstra a efetividade de BRMs para a remoção de toxicidade de efluentes domésticos. Naturalmente, o permeado produzido pelas membranas de NF e OI também foi caracterizado pela ausência de toxicidade.

Yoon *et al.* (2009) utilizando apenas os processos de NF e OI obtiveram valores acima de 90% para a remoção de íons tóxicos (cromato, perclorato e arseniato), o que demonstra que tais processos também são efetivos na remoção de toxicidade caso fossem utilizados sem o tratamento prévio com BRM.

5.7. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS APÓS OS ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

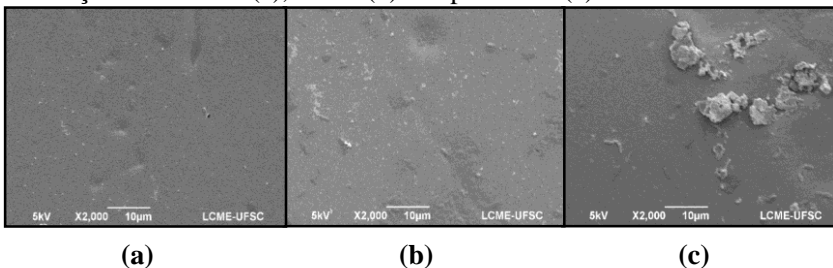
A Figuras 23a, 23b e 23c mostram as fotomicrografias da superfície da membrana de NF após a filtração para as condições subcrítica, crítica e supercrítica respectivamente.

Figura 23: Superfície da membrana NF90 após a filtração para as condições subcrítica (a), crítica(b) e supercrítica (c).



As Figuras 24a, 24b e 24c apresentam as fotomicrografias da superfície da membrana de OI após a filtração para as condições subcrítica, crítica e supercrítica respectivamente.

Figura 24: Superfície da membrana OI-SG após a filtração para as condições subcrítica (a), crítica(b) e supercrítica (c).



Percebe-se nas Figuras 23(a), (b) e (c) a variação da rugosidade na superfície da membrana de NF (com faixa de ampliação de 2000x). Com o acréscimo da pressão no sistema há maior compacidade da membrana e logo a diminuição da rugosidade da mesma. Elimelech *et al.* (1997) citam que há uma tendência das partículas se acumularem preferencialmente em vales de membranas com superfícies rugosas. Portanto, o aumento da pressão favorece o fluxo através da membrana em consequência do menor acúmulo de partículas na superfície.

Nas Figuras 24(a), (b) e (c) das membranas de OI é possível perceber a superfície densa da membrana e a presença de partículas sobre a superfície. Em função da pressão aplicada não verifica-se variações nas imagens de microscopia eletrônica obtidas. Entretanto, com o acréscimo das pressões aplicadas, a camada de partículas na superfície da membrana resulta em uma barreira mais compacta e fina, o que permite o maior fluxo no sistema com o aumento da pressão.

Segundo Lee *et al.* (2010), a compacidade e espessura da camada de incrustação são os principais fatores que controlam o comportamento do fluxo durante o processo de filtração. Estes fatores por sua vez são afetados principalmente pela pressão aplicada no sistema, o pH e a interação iônica na camada polarizada da membrana.

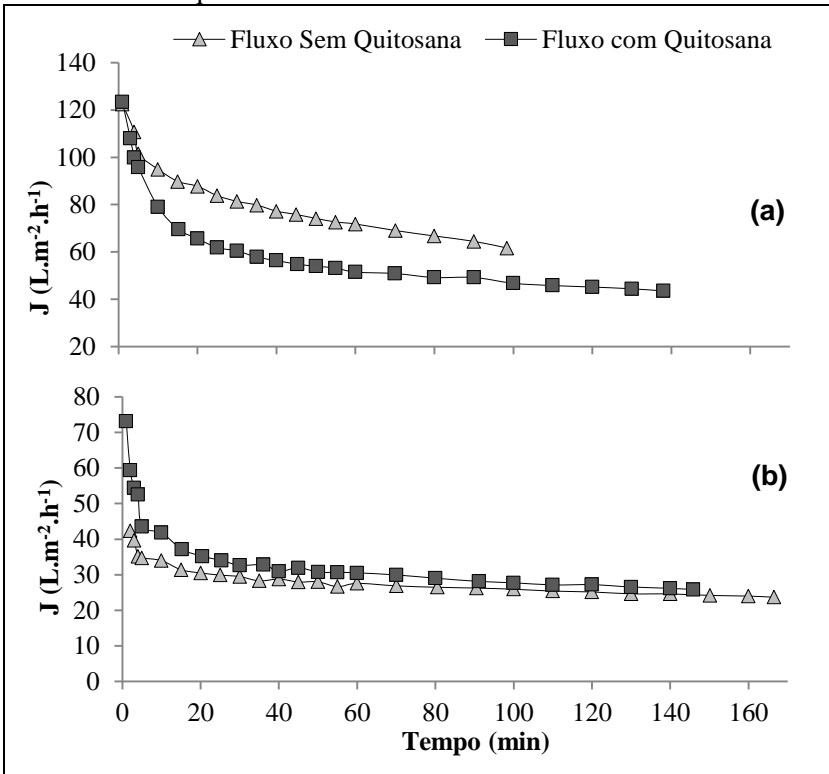
5.8. UTILIZAÇÃO DA QUITOSANA COMO PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE

Essa etapa do trabalho teve por objetivo avaliar a utilização da quitosana como pré-tratamento do permeado do BRM antes de submetê-lo a filtração nas membranas de NF e OI, buscando assim minimizar a perda de fluxo nesses processos.

5.8.1. Decaimento do Fluxo de Permeado

A Figura 25 apresenta o decaimento do fluxo para as membranas de NF e OI após a filtração do efluente com prévia percolação na coluna com quitosana e sem prévia percolação. Os ensaios de filtração foram realizados utilizando a pressão crítica de cada processo.

Figura 25: Fluxo de permeado na NF (a) e OI (b) com e sem percolação na coluna com quitosana.



Conforme a Figura 25, verifica-se que a utilização da quitosana como pré-tratamento não apresentou melhora no desempenho da membrana em termos de fluxo de permeado, sendo observado inclusive para a NF um decaimento mais acentuado do fluxo com a aplicação da quitosana. No processo de OI a utilização da quitosana promoveu o aumento do fluxo ao longo do ensaio, entretanto, após os primeiros minutos de filtração decaí rapidamente e se equipara aos valores observados sem a utilização da quitosana. Portanto, a quitosana melhorou o fluxo do processo de OI, porém em contrapartida também acelerou o processo de colmatção da membrana e aumentou a porcentagem de decaimento de fluxo.

Os resultados apresentados na Tabela 23 evidenciam que a utilização da quitosana não foi favorável a minimização da incrustação. Nota-se que para a NF a porcentagem de decaimento aumentou de

49,76% para 64,71% e para OI 44,02% para 64,66% com a utilização da quitosana como pré- tratamento. A partir destes resultados, concluiu-se que a quitosana não foi favorável a minimização da incrustação

Tabela 23: Porcentagem de decaimento do fluxo nos processos de NF e OI.

Processo	Condição	Fluxo Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo Final (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Decaimento do fluxo (%)
NF	S/ Quitosana	122.57	61.58	49.76
	C/ Quitosana	123.43	43.55	64.71
OI	S/ Quitosana	42.32	23.69	44.02
	C/ Quitosana	73.07	25.82	64.66

5.8.2. Remoção dos Parâmetros avaliados

A Tabela 24 apresenta os parâmetros analisados após a aplicação da quitosana como minimizador de incrustação sobre a membrana.

Tabela 24: Parâmetros avaliados com aplicação da quitosana.

Parâmetro	NF				OI			
	S/ Quitosana BRM	C/ Quitosana Filtrado	S/ Quitosana BRM	C/ Quitosana Filtrado	S/ Quitosana BRM	C/ Quitosana Filtrado	S/ Quitosana BRM	C/ Quitosana Filtrado
pH	7.45	7.17	8.21	6.8	7.91	7.05	8.35	7.41
Alcalinidade	7.4	0.4	7.9	0.5	8	0.5	8.5	0.8
Cor (uCor)	43	1	37	3	47	1	41	3
Turbidez (NTU)	0.14	0.1	0.11	0.13	0.19	0.16	0.13	0.09
COD (mg.L ⁻¹)	7.42	2.21	9.88	2.58	8.20	4.72	9.72	1.48
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	48.81	6.35	53.05	5.69	50.19	2.57	55.89	0.13
NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0.49	0.12	0.52	0.19	0.19	0.01	0.47	0.20
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	9.67	3.54	9.74	2.98	9.95	0.51	9.12	0.89
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	6.96	5.81	35.62	3.17	34.06	2.26	33.75	2.55
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	0.37	0.00	0.52	0.00	2.32	0.26	1.64	1.59

De acordo com a Tabela 24, verifica-se que a quitosana apresentou bom desempenho como adsorvente para remoção de cor e turbidez do permeado BRM. Na remoção de ânions, a quitosana promoveu a liberação dos íons Cl⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ e SO₄²⁻ no ensaio de NF e no ensaio de OI Cl⁻ e NO₂⁻. Nota-se também que a quitosana promoveu o aumento do pH nas soluções BRM. Sabe-se que a interação entre os produtos inorgânicos e orgânicos com a superfície da membrana

depende do pH da solução de alimentação. Em soluções com pH alcalino, a repulsão entre os íons aumenta influenciando negativamente a interação entre os compostos e a superfície da membrana (KAPPEL et al., 2014). Logo, nota-se, que o aumento de pH pode ter influenciado o decaimento do fluxo nos processos de NF e OI.

Conforme os resultados na Tabela 24, aponta-se outro parâmetro importante no decaimento do fluxo, a liberação de carbono orgânico dissolvido para a solução de alimentação após uso de quitosana. O aumento do COD juntamente com os outros fatores avaliados contribuem para a formação de *fouling* sobre a membrana, o que pode explicar o maior decaimento de fluxo de permeado com a aplicação da quitosana.

A Tabela 25 apresenta a determinação semi-quantitativa de metais em amostras de quitosana limpa e a quitosana utilizada no processo de filtração em coluna.

Tabela 25: Determinação semi-quantitativa de metais.

Metais	Quitosana Utilizada (ppm)	Quitosana Limpa (ppm)	% Metal Absorvido
Na	416,87	247,86	40.54
Mg	23,49	19,07	18.82
Al	10,26	16,21	-57.99
K	59,10	7,26	87.72
Ti	1,51	2,58	-70.86
Cr	4,59	5,96	-29.85
Mn	0,50	0,60	-20.00
Fe	38,94	42,56	-9.30
Ni	2,06	2,84	-37.86
Cu	1,28	0,42	67.19
Zn	5,26	0,40	92.40
Sr	1,30	0,50	61.54
Ba	0,49	0,36	26.53
Pb	0,13	0,18	-38.46

Os resultados apresentados na Tabela 25 demonstram que a quitosana apresentou bom desempenho para remoção dos metais Na, K, Cu, Zn e Sr presentes no efluente BRM. Entretanto para alguns metais, como Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni e Pb, ocorreu o processo de liberação destes a partir da quitosana para o permeado BRM. Em consequência, os

ensaios de filtração nesses casos podem ter expostos as membranas de NF e OI a um processo de colmatção inorgânica mais severo quando comparado aos ensaios sem aplicação da quitosana

O baixo desempenho da quitosana para remoção de alguns metais pode ser explicada pela influência do pH na solubilidade dos metais e a presença de ânions com maiores interações com a quitosana no efluente. Segundo Nomanbhay e Palanisamy (2005) o pH é um parâmetro importante para a adsorção de íons metálicos a partir de uma solução aquosa, uma vez que afeta a solubilidade dos íons de metal e o grau de ionização da do adsorbato durante a reação.

Conclui-se então que a quitosana pode afetar negativamente os processos de NF e OI através da colmatção das membranas com a liberação de ânions, COD e metais. Recomenda-se, portanto, a limpeza prévia da quitosana com água ultrapura, uma vez, que neste trabalho a percolação do permeado BRM na coluna de quitosana foi realizada sem tratamento prévio da quitosana.

5.9. POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA REÚSO DO PERMEADO DE NF E OI

Os processos de separação por membrana no tratamento de águas residuárias geram efluente tratado com elevado padrão de qualidade, com grande escala de aplicações como no setor industrial, agricultura e abastecimento de água para consumo. Neste tópico serão abordadas opções de reúso para efluente de NF e OI na área industrial, de agricultura e de consumo humano.

5.9.1. Reúso Industrial

Para avaliar o potencial de reúso de efluentes tratados na indústria devem ser considerados os parâmetros de qualidade da água em função do processo industrial. Uma grande variedade de aplicações de reúso já vem sendo difundidas no setor industrial, permitindo, assim, a identificação dos requisitos de qualidade mínima para cada processo produtivo. A água de reúso, no setor industrial, pode ser reaproveitada como matéria-prima, fluido auxiliar, fluido de aquecimento e/ou resfriamento e para o consumo humano (FIRJAN, 2006).

Santa Catarina possui o setor industrial diversificado, sendo os principais processos industriais das indústrias têxteis, de cerâmicas e metalomecânicas. A Tabela 26 apresenta a comparação entre a

qualidade mínima da água requerida no processo têxtil (LITTLE, 1975) e os valores médios obtidos neste trabalho.

Tabela 26: Avaliação dos resultados obtidos no permeado NF e OI para reúso no processo têxtil.

Processo Têxtil	Tolerância (LITTLE, 1975)	Permeado BRM	Permeado NF	Permeado OI
Cor (uC)	<5 (uC)	60	2	2
Turbidez (NTU)	<5	0,20	0,17	0,14
pH	6-9	8,4	6,8	7
SST (mg.L⁻¹)	<5	ND*	ND*	ND*
Alcalinidade (CaCO₃)	<100	11,34	1,0	0,8
Toxicidade (FDd)	2	Ausência	Ausência	Ausência
Cloreto (mg.L⁻¹)	<250	67,64	12,58	4,86
Fosfato (mg.L⁻¹)	Sem limite	1,80	0,17	0,27
Nitrito (mg.L⁻¹)	<0,5	0,33	0,11	0,03

*2ND: Não detectado

Conforme os valores apresentados na Tabela 26, o processos de NF e OI atendem satisfatoriamente a todos os parâmetros analisados para os processos têxteis. Verifica-se, inclusive, que o tratamento através de BRM produz permeado com qualidade suficiente para atender a maioria dos parâmetros destacados.

5.9.2. Reúso na Agricultura

Na agricultura a maior demanda de água vem do processo de irrigação. Os estudos para a determinação dos parâmetros mínimos da água de irrigação depende, não somente das condições químicas no momento que é analisada, como também, das características físico-químicas dos solos em que vão ser aplicadas, assim como a suscetibilidade e resistência dos cultivos irrigados (EMBRAPA, 2010).

A Tabela 27 apresenta a comparação entre a qualidade mínima da água requerida na irrigação (AYERS e WESTCOT, 1991 e CONAMA, 1986) e os valores médios obtidos neste trabalho.

Tabela 27: Avaliação dos resultados obtidos no permeado NF e OI para reúso na irrigação.

Irrigação	Limites	Permeado BRM	Permeado NF	Permeado OI
Turbidez (NTU)	<40	0,20	0,17	0,14
pH	6-8,5	8,4	6,8	7
Cloreto (mg.L⁻¹)	0-30	67,64	12,58	4,86
Fosfato (mg.L⁻¹)	0-2,0	1,80	0,17	0,27
Nitrito (mg.L⁻¹)	<1,0	0,33	0,11	0,03
Nitrato (mg.L⁻¹)	<10,0	9,85	4,54	0,66

Conforme os valores apresentados na Tabela 27, o processos de NF e OI atendem satisfatoriamente a todos os parâmetros analisados para a irrigação. Verifica-se, inclusive, que o tratamento através de BRM produz permeado com elevada qualidade, podendo em alguns casos ser aplicado diretamente ao cultivo sem posterior tratamento. Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO), as vantagens de utilizar água de reúso para irrigação são: obtenção de efluente de melhor qualidade, geração de economia, alto poder de fertilizante do efluente (dependendo do tratamento) e redução ou eliminação da poluição ambiental.

5.9.3. Reúso para Consumo Humano

No Brasil, a água de reúso não é comumente usada para consumo humano para fins potáveis, porém diante da crise atual de escassez de água em algumas partes do país, esta alternativa vem ganhando destaque. Os PSM, especificamente NF e OI, produzem água de reúso com elevado grau de qualidade, inclusive, superior aos parâmetros de qualidade exigidos para as águas de abastecimento público no país. A Tabela 28 apresenta a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os parâmetros exigidos para potabilidade da água conforme a Portaria nº 2.914 DE 12/12/2011 do Ministério da Saúde (MS).

Tabela 28: Avaliação dos resultados obtidos no permeado NF e OI para reúso no abastecimento de água para consumo humano.

Parâmetros de Potabilidade	Portaria MS nº 2.914/11	Permeado BRM	Permeado NF	Permeado OI
Coliformes				
Termotolerantes (NMP¹ 100 mL⁻¹)	Ausência	ND ²	ND	ND
Coliformes Totais (NMP¹ 100 mL⁻¹)	Ausência	1,3	ND	ND
Turbidez (NTU)	5	0,20	0,17	0,14
Cor (uC)	15*	60	2	2
Nitrato (mg.L⁻¹)	1	0,33	0,11	0,03
Nitrato (mg.L⁻¹)	10	9,85	4,54	0,66

¹Número mais provável por 100 mL. ²ND: Não detectado.

De acordo com os resultados na Tabela 28, verifica-se que os tratamentos de NF e OI atendem efetivamente a todos os parâmetros observados para água de abastecimento público. Nota-se, inclusive, que o tratamento prévio com BRM produz efluente de alta qualidade e atende a maioria dos parâmetros requeridos pela Portaria MS nº2.914 de 2011.

Conforme o Manual de Conservação e Reúso em Edificações (2005), a água de reúso pode ser aplicável para fins não potáveis de acordo com parâmetros de qualidade da água. A Tabela 29 apresenta os valores médios de alguns parâmetros avaliados neste trabalho bem como os valores limites para água de reúso classe 1 (lavagens de pisos, de roupas, de veículos e descarga de bacias sanitárias), segundo o Manual de Conservação e Reúso em Edificações (2005).

Tabela 29: Valores dos parâmetros físico-químicos após o ensaio de nanofiltração (NF) osmose inversa (OI) do permeado do BRM.

Parâmetros	Permeado BRM	Permeado NF	Permeado OI	MCRE (2005)
Coliformes totais ¹ (NMP.100mL ⁻¹)	1.3	ND	ND	-
Coliforme termotolerantes ¹ (NMP.100mL ⁻¹)	ND ²	ND	ND	ND
Toxicidade		Ausência		-
SST (mg.L ⁻¹)	ND ²	ND	ND	≤5
Turbidez (NTU)	0,20	0,17	0,14	≤2
Cor (uC)	60	2	2	≤10
Nitrato (mg.L ⁻¹)	9,85	4,54	0,66	≤10
Nitrito (mg.L ⁻¹)	0,33	0,11	0,03	≤ 1
Fosfato (mg.L ⁻¹)	1,80	0,17	0,27	≤0,1
pH	8,4	6,8	7	6-9

MCRE: Manual de Conservação e Reúso em edificações (2005).

¹Número mais provável por 100 mL. ²ND: Não detectado.

Nota-se que entre os parâmetros avaliados, apenas o fósforo resultou acima dos valores estipulados para água de reúso classe 1, o que indica a boa qualidade do permeado produzido pelos processos de NF e OI. Os resultados também apontam que o permeado BRM possui alta qualidade e potencial para reúso, entretanto, para alguns parâmetros, é ainda necessário o pós-tratamento.

6. CONCLUSÃO

Este estudo teve como principal objetivo avaliar, em nível de bancada, o desempenho dos processos de nanofiltração e osmose inversa como pós-tratamento de efluente de biorreator à membrana tratando esgoto sanitário. As membranas selecionadas para a pesquisa foram NF90 e OI-SG. Foram avaliadas três condições de pressão para cada membrana, subcrítica, crítica e supercrítica com as respectivas pressões de 6, 8 e 12bar para as membranas de nanofiltração e 12, 16 e 20bar para as membranas de osmose inversa.

Na caracterização das membranas, verificou-se que a membrana de NF apresentou estrutura mais porosa e rugosa, consequentemente maior permeabilidade hidráulica, com valor de $9,53 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, enquanto a OI a membrana apresentou estrutura pouco rugosa, com superfície densa e permeabilidade hidráulica de $2,54 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

No processo de filtração do permeado BRM o melhor desempenho para ambas as membranas ocorreu em condições críticas, com permeabilidades de $5,4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para NF e $1,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para OI, nas pressões de 8bar e 16 bar respectivamente. Verifica-se, portanto, que o valor identificado como sendo o fluxo crítico no ensaio para determinação das pressões de operação está adequado.

Os processos de NF e OI apresentaram elevado grau de remoção para os ânions PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- e Cl^- , com eficiência média para as três condições de pressão variando entre 53,8% a 93,3%. Quanto ao desempenho das membranas em relação à remoção de cor e carbono orgânico dissolvido (COD), verificou-se que tanto a NF quanto a OI desempenharam satisfatoriamente tal função, apresentando eficiências acima de 96% para a remoção de cor e de 70% para a remoção de COD. Já para os parâmetros turbidez e toxicidade, não foram observadas mudanças significativas após a aplicação dos processos de NF e OI, tendo em vista que o permeado do BRM já apresenta baixa turbidez e ausência de toxicidade.

A utilização da quitosana não foi favorável a minimização da incrustação das membranas, resultando inclusive em maior queda de fluxo de permeado quando de sua aplicação. Tais resultados foram associados a de liberação de ânions, COD e metais a partir da quitosana para o permeado do BRM, que resultaram, consequentemente, na maior colmatação das membranas de NF e OI.

Face aos resultados obtidos, a associação das tecnologias de BRM e NF/OI pode ser vista com grande potencial para produção de

água de reúso, particularmente interessantes aos setores industrial e agrícola.

Portanto, conclui-se a partir do presente trabalho que a operação dos processos de separação por membranas de nanofiltração e osmose inversa foi efetiva para pós-tratamento do efluente de biorreator à membrana. De maneira geral, os processos apresentaram bom desempenho em todas as condições operacionais para remoção de ânions, COD e cor e maior desempenho de fluxo na condição crítica.

7. RECOMENDAÇÕES

- ✓ Avaliar o consumo de energia para sistemas operacionais de nanofiltração e osmose inversa conforme os níveis de pressão;
- ✓ Estudar outras técnicas anti-incrustantes para a manutenção do fluxo de permeado nos processos de NF e OI.
- ✓ Investigar os riscos intrínsecos à prática do reúso no setor industrial, agrícola e abastecimento humano;
- ✓ Avaliação econômica para aplicação das técnicas de nanofiltração e osmose inversa em escala real nos processos de pós-tratamento.
- ✓ Realizar etapa de limpeza da quitosana com água ultrapura previamente ao ensaio de filtração em coluna.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACERO, J. L. et al. **Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse.** Journal of Hazardous Materials, v. 177, n. 1-3, p. 390- 398, 2010.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces.** 6ª ed. New York: John Wiley e Sons, 1997.

ALMEIDA, R. G. de. Aspectos legais para a água de reúso. **VÉRTICES**, Campos dos Goytacazes, v. 13, n. 2, p. 31-43, maio/ago, 2011.

AMORIM, F. F. **Remoção dos contaminantes orgânicos β - estradiol e saxitoxinas (STX, neo-STX, e dc-STX) por meio de nanofiltração: avaliação em escala de bancada.** 2007. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

ANDRADE, L. H.. **Tratamento de efluentes de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reúso.** 2011. 2011 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

ANDRADE, V.S.; BARROS, N.B., FUKUSHIMA K., CAMPOS-TAKAKI, G.M. Effect of medium components and time of cultivation on chitin production by *Mucor circinelloides* (*Mucor javanicus* IFO 4570) – A factorial study. **Revista Iberoamericana de Micologia**, v. 20, p.149-153, 2003.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v.2.3, p. 27-34, 2007.

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W.. **A qualidade de água na agricultura.** Tradução de H. R. GHEYI; J. F. MEDEIROS; F.A.V. Damasceno. Campina Grande: UFPB, p. 208, 1991.

BAKER, R.W. **Membrane Technology and applications**. 2a ed. John Wiley & Sons LTDA, 2004.

BASSETTI, F. de J.. **Preparo e caracterização de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP, Campinas/SP, 2002.

BELLI, T. J. **Biorreator à membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando a remoção de nitrogênio total**. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BOWEN, W. R.; DONEVA, T. A.; STOTON, J. A. G. Protein deposition during cross- flow membrane filtration: AFM studies and flux loss. **Colloids Surfaces B: Biointerf.**, v.27, p.103, 2002.

BUENO, M. Z. **Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbanatos) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada**. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CAMPELLO, F. **Nitrificação e Pré-desnitrificação em sistema de tratamento de esgoto sanitário utilizando biorreator à membrana submersa visando reúso**. 2009 Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

COELHO, T. L., **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epiclorigrinalina e impregnadas com heparina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

COSTA, R. H. P. G. **Reúso da Água**. São Paulo: Blucher, 2007.

DAVIS, M. **Water and Wastewater Engineering**. 1296 p. Mc.Graw-Hill, 2010.

DEFRANCE, L.; JAFFRIN, M. Y. Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration. **Journal of Membrane Science**. v.157, p. 73-84, 1999.

DÍAZ, A. S. **Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos**. 2008. 258 f. Tese (Doutorado) - Universidad Rey Juan Carlos, Rey Juan Carlos, 2008.

ELIMELECH, M.; ZHU, X.; CHILDRESS, A. E.; HONG, S. **Rapid communication Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes**. v. 127, p. 101-109, 1997.

EMBRAPA; ALMEIDA, O. A. **Qualidade da água de irrigação**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010. 234 p.

FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A. et al. **Critical flux concept for microfiltration fouling**. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 3, p. 259-272, 1995.

FIRJAN- Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro, Manual de Conservação e Reuso da Água na Indústria, Firjan. Rio de Janeiro, 2006.

GOMES, M. T. M. S.; EÇA, K. S.; VIOTTO, L. A.. Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração com membranas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 46, n. 6, p.633-638, jun. 2011.

GONÇALVES, Ricardo F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1997.

HABERT, A.C; BORGES, C.P; NOBREGA, R. **Processo de separação com membranas**. Série Escola Piloto em Engenharia Química - COPPE/UFRJ. Ed. e-papers. RJ. 2006.

HARPER, W.F.; BERNHARDT, M.; NEWFIELD, C. **Membrane bioreactor biomass characteristics and microbial yield at very low mean cell residence time.** *Water SA*, v. 32, n. 2, p. 193-198. 2006.

ISMAIL, K.. Influence of dyes, salts and auxiliary chemicals on the nanofiltration of reactive dye baths: experimental observations and model verification. **Desalination**, Istanbul, v. 154, p.79-88, 2003.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and reuse.** 1° ed- United Kingdom: Elsevier, 2003,

JUDD, S.**The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment.** 1° ed – Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2006.

KAPPEL, C. et al. Impacts of NFconcentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. **Journal Of Membrane Science**, v. 453, p.359-368, nov. 2014.

KOSUTIC, K.; DOLAR, D.; KUNST, B.. On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer. **Journal Of Membrane Science**, Zagreb (Croatia), v. 282, n. 1, p.109-114, maio 2006.

KUCERA, J., **Reverse Osmosis Design, Process, and Applications for Engineers**, Jonh Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scribevener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, 2010.

LEE, S. et al. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). **Journal of Membrane Science**, v. 365, p.34-39, ago. 2010.

LINLIN, W.; XUAN, Z.; MENG, Z.. Removal of dissolved organic matter in municipal effluent with ozonation, slow sand filtration and nanofiltration as high quality pre-treatment option for artificial groundwater recharge. **Chemosphere**, v. 83, p.693-699, fev. 2011.

LITTLE, A. H. **Water supplies and the treatment and disposal of effluents.** The Textile Institute Manchester, n. 2, 1975.

MAESTRI, R. S. **Biorreator à membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reúso da água.** 2007. 101 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MALAISAMY, R.; NWAFO, A. Talla-; JONES, K. L.. Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions. **Separation and Purification Technology**, USA, v. 77, p.367-374, jan. 2011.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. D. **Reúso de Água.** São Paulo: Manole Ltda., 2003.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5ª ed. Editora McGraw-Hill, 1114p, 1993.

METCALF; EDDY. **Wastewater engineering treatment disposal reuse.** 4. ed. Revised by G. Tchobanoglous, F. Burton e D. Stensel. New York: McGraw Hill Book, 2003.

MIERZWA, J. C. O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria: estudo de caso da Kodak brasileira. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, 2002.

MULDER, M., **Basic Principles of Membrane Technology**, Kluwer Academic Publishers, 1996.

NOMANBHAY, S.M.; PALANISAMY, K. Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewater Using Chitosan-coated Oil Palm Charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, 2005.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução.** São Paulo, 2000. 176p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Universidade de São Paulo, 2000.

PELEGRIN, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico.** 131 p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PENDASHTEH, A.R.; FAKHRU'L-RAZI, A.; CHUAH, T.G.; DAYANG RADIAH, A.B.; MADAENI, S.S.; Zurina, Z.A. Biological treatment of produced water in a sequencing batch reactor by a consortium of isolated halophilic microorganisms. **Environmental Technology**. 31 (11)1229–1239, 2010.

PROVENZI, G. T. **Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação**. 2005. 170 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RIDGWAY, H.; F., FLEMMING, H. F. Membrane biofouling. **Water Treatment Membrane Processes**, New York, 1996.

RINAUDO, H. **Chitin and chitosan: Properties and applications**. Progress Poly.Sci. 31: 603- 632, 2006.

ROUX, I. et al. Use of chitosan as an antifouling agent in a membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**. 248: 127–136, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1994.

SANNINO, D.; SACCO, O.; CHIANESE, A.. Determination of Optimal Operating Condition in Nanofiltration (NF) and Reverse Osmosis (RO) During the Treatment of a Tannery Wastewater Stream. **Chemical Engineering Transactions**, Rome, v. 32, p.1993-1998, 2013.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1ª Ed, ABES, São Paulo, 2001.

SHU, L. et al. **Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent**. Desalination, v. 172, p. 235- 243, 2005.

STOYKO, P. P.; PENCHO, A. S. Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes. **Desalination**, Gabrovo, v. 154, p.247-252, 2003.

TEPUS, B.; SIMONIC, M.; PETRINIĆ, I. **Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes**. Journal of hazardous materials, v. 170, n. 2-3, p. 1210-7, 2009.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION (UNESCO). **Water for a sustainable World**. Paris: Unesco, 2015.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.1. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade de Minas Gerais, 2005.

XIA, S. et al. **Pilot study of drinking water production with ultrafiltration of water from the Soughuajiang river (China)**. Desalination, v. 179, p. 369-374, 2005.

WESTERHOFF, G. P. **Un update of research needs for water reuse**. In: WATER REUSE SYMPOSIUM, 3º Proceedings. San Diego, Califórnia, 1984.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards**. Of a WHO meeting of experts. Technical report series.Nº 517. Genebra, 1973.

WINTGENS T. et al. The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse. **Desalination**, v. 178, p.1-11, 2005.

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W.. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 107, n. 1-2, p.1-21, nov. 1995.

YOON, J. et al. Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes. **Chemosphere**, v. 77, n. 2, p.228-235, jul. 2009.